Roberto Fieschi / Roberto De Renzi

STRUTTURA DELLA MATERIA

La Nuova Italia Scientifica

Roberto Fieschi Roberto De Renzi

Struttura della materia

La Nuova Italia Scientifica

Indice

Prefazione

Questo testo è indirizzato agli studenti del corso di *Struttura della materia*, così come esso è stato riformato nella *Tabella XXI*, a partire dal 1994-95, ossia con lo scorporo degli argomenti di *Fisica nucleare e subnucleare*, che facevano parte del vecchio insegnamento.

L'insegnamento di *Struttura della materia* è svolto al terzo anno del corso di laurea in Fisica, in parallelo a quello di *Istituzioni di fisica teorica*, nel quale si insegnano la meccanica quantistica ed i metodi di approssimazione, oltre alla soluzione di problemi semplici: atomo di idrogeno, oscillatore armonico, buche di potenziale ecc.

Il testo è autosufficiente per quanto riguarda le nozioni specifiche di *Struttura della materia*, ma fa riferimento agli altri corsi del terzo anno per i concetti di base in essi sviluppati. La scelta di una completa autosufficienza toglierebbe spazio alla trattazione degli argomenti essenziali per un corso di Struttura o, viceversa, imporrebbe un'estensione eccessiva, con inutili ripetizioni di argomenti svolti nel corso di Istituzioni. In questo senso il testo si distacca da altri, disponibili sia sul mercato italiano che straniero.

Un'attenzione particolare è riservata alla meccanica statistica, argomento di importanza centrale per la comprensione di molti problemi di struttura della materia. Poiché la meccanica statistica non è insegnata nei corsi fondamentali comuni a tutti gli indirizzi della laurea in Fisica (se non nei suoi principi generali), si è ritenuto indispensabile un primo capitolo nel quale, oltre a una esposizione dei principi e delle relazioni tra funzioni termodinamiche e grandezze statistiche, si sviluppano alcuni esempi significativi, che sono alla base di molte applicazioni nei capitoli successivi.

Gli argomenti tradizionali, *Atomi*, *Molecole* e *Stato solido*, sono trattati partendo da una descrizione qualitativa delle proprietà fisiche, a cui fa seguito l'esposizione dei modelli quantistici e statistici appropriati.

Ci rendiamo conto che argomenti importanti non sono stati trattati con l'estensione che meriterebbero e che altri argomenti sono stati appena accennati: la necessità di non appesantire eccessivamente un corso già ampio ha imposto un criterio di scelta restrittivo. Il nostro intento è stato di consentire al lettore una visione d'insieme della potenza della fisica contemporanea nel fornire un quadro coerente della complessa fenomenologia raccolta sotto il titolo generale di Struttura della materia.

Desideriamo ringraziare i colleghi per le critiche preziose ed i suggerimenti utili che ci hanno fornito in diverse fasi della stesura del libro: Giuseppe Amoretti, Giovanni Asti, Cesare Bucci, Eduardo Calabrese, Rosanna Capelletti, Davide Cassi, Valerio Dallacasa, Antonio Deriu, Fiorenzo Duimio, Carla Foglia, Marco Fontana, Carlo Ghezzi, Germano Guidi, Raffaele Pellicelli e Maurizio Rateo. Desideriamo inoltre ringraziare i signori Alberto Boschi e Carlo Mora per l'accurata esecuzione dei disegni dei primi due capitoli. I disegni del terzo capitolo sono stati prodotti con l'ausilio del programma PLOTDATA, sviluppato presso il laboratorio TRIUMF di Vancouver, Canada.

1
Elementi di meccanica statistica e applicazioni semplici

La meccanica statistica (M.S.) è un capitolo abbastanza ampio della fisica e per capirla in modo soddisfacente è necessario almeno un corso annuale. D'altra parte un minimo di conoscenze di M.S. è indispensabile per interpretare le proprietà della materia nei suoi tre stati di aggregazione, gassoso, solido e liquido, e i cambiamenti di stato o, più in generale, le transizioni di fase, argomenti che almeno in parte rientrano nel corso di Struttura della materia. Esigenze di spazio impongono che in questa sede ci si limiti agli aspetti della M.S. che sono necessari per le applicazioni che seguiranno, tenendo conto che elementi di M.S. sono forniti al secondo anno nel corso di Meccanica razionale. L'impostazione che segue è quella della teoria degli insiemi sviluppata da Josiah Willard Gibbs (1839-1903); non è l'approccio più elementare ma è compatto e generale.

Il punto di vista della M.S. è più naturalmente comprensibile nel quadro della meccanica quantistica che in quello della meccanica classica, tuttavia, per ragioni di propedeuticità, qui si considerano prima i sistemi classici. La trattazione riguarda le proprietà dei sistemi all'equilibrio termodinamico; ad esse si riferisce in genere il termine stesso di M.S., mentre le proprietà dei sistemi al di fuori dell'equilibrio sono inquadrati dalla meccanica statistica di non equilibrio, che ha un carattere di minore generalità. I fondamenti sono esposti in modo sintetico, ma in alcuni punti incompleto, rimandando, per una comprensione più approfondita, a corsi specifici o agli ottimi testi disponibili (Landau, Lifchitz, 1978; Kubo, 1965; Huang, 1987; Reichl, 1980). Un certo spazio è dedicato ad esempi e ad applicazioni semplici e significativi; altre applicazioni si incontrano nei capitoli successivi.

La M.S. presuppone la conoscenza della termodinamica, della meccanica classica e della meccanica quantistica. Le prime due sono oggetto di insegnamenti del primo biennio del corso di laurea in Fisica. La meccanica quantistica in Italia è insegnata nel corso parallelo di Istituzioni di fisica teorica; questa sovrapposizione provoca qualche difficoltà, d'altra parte esigenze di economia suggeriscono di evitare

duplicazioni; le formule essenziali, per facilitare i richiami, sono riassunte nell'*Appendice C*. Nell'esposizione, per esemplificare concetti e risultati, spesso è necessario fare riferimento a fenomeni che trovano la loro opportuna collocazione nei capitoli successivi; in tali casi spesso non ci siamo preoccupati di ridefinire ogni termine introdotto, preferendo affidarci a nozioni generali già acquisite e alla integrazione di questo primo capitolo con i capitoli successivi.

1.1
Introduzione

La termodinamica, partendo essenzialmente dal primo e dal secondo principio, fornisce relazioni dotate di grande generalità sui sistemi fisici all'equilibrio, prescindendo dalla loro struttura a scala atomica; essa però non può dare i valori dei parametri che caratterizzano uno specifico sistema (calore specifico, magnetizzazione, compressibilità ecc.) né la forma esplicita delle equazioni di stato.

L'obiettivo principale della M.S. è di stabilire – o di interpretare – le leggi fenomenologiche che descrivono le proprietà fisiche dei sistemi macroscopici, costituiti da un numero N grande di particelle, ossia con un numero di gradi di libertà grande, partendo dalle leggi che governano il comportamento delle particelle costituenti e impiegando i concetti della teoria delle probabilità. Nella sua formulazione generale la M.S. riguarda i sistemi fisici in equilibrio termodinamico e consente di derivare le leggi della termodinamica, di prevedere le deviazioni (fluttuazioni) delle condizioni di equilibrio e, in linea di principio, di calcolare le equazioni di stato. Essa si applica dunque allo studio di gas, liquidi, solidi, elettroliti, plasmi, radiazione elettromagnetica, nuclei pesanti, materia stellare ecc.

La meccanica classica e la meccanica quantistica affrontano con grande successo lo studio di sistemi semplici, cioè dotati di un numero piccolo di gradi di libertà. In linea di principio è possibile estenderne l'applicazione ai sistemi macroscopici; nel caso classico ad esempio, note le condizioni iniziali, i parametri come la massa e la carica elettrica e i potenziali di interazione delle particelle che costituiscono il sistema, le equazioni del moto consentono di prevedere l'evoluzione futura del sistema e di conoscerne la storia passata. Questa strada non viene seguita per almeno tre motivi, ciascuno dei quali è di per sé sufficiente a impedirne o a sconsigliarne il perseguimento:

1. È praticamente impossibile conoscere esattamente le condizioni iniziali (*microstato*) delle particelle di un sistema macroscopico, per

esempio, classicamente, i valori delle variabili canoniche q_i e p_i ($i = 1, 2, ..., sN$, dove s è il numero di gradi di libertà per particella e sN è dell'ordine di $10^{18} \div 10^{24}$) ad un dato istante $t = 0$.
2. Qualora lo stato iniziale fosse esattamente noto, l'integrazione delle sN equazioni del moto, da condursi necessariamente con metodi numerici, sarebbe praticamente impossibile.
3. Qualora le difficoltà sopra indicate fossero superabili, il risultato sarebbe illeggibile e il dettaglio sovrabbondante e non significativo; non interessa infatti, in un sistema costituito da molte molecole, conoscere in dettaglio posizione e moto di ogni singola molecola in funzione del tempo, ma interpretare e prevedere le proprietà fisiche del sistema nel suo complesso, descritto da un piccolo numero di variabili termodinamiche connesse da poche relazioni relativamente semplici.

Dunque quando il numero delle particelle di un sistema cresce, la descrizione dettagliata diventa così complicata da nascondere la regolarità del comportamento a scala macroscopica. La descrizione statistica al contrario, proprio a causa del grande numero delle variabili microscopiche in gioco, fa emergere le regolarità termodinamiche. Nei sistemi in equilibrio termodinamico si misurano variabili di stato, costanti nel tempo, come pressione, temperatura, densità. La pressione di un gas, ad esempio, è dovuta alla forza media esercitata dalle molecole sull'unità di superficie delle pareti del recipiente; non avrebbe senso cercare di specificare i dettagli dell'urto elastico di ogni molecola. Poiché i tempi di osservazione sono lunghi rispetto alla scala dei tempi microscopici (per esempio gli intervalli di tempo fra una collisione molecolare e la successiva contro una parete di un cm^2 in un gas in condizioni normali in media sono dell'ordine di 10^{-23} secondi), il valore misurato di una variabile termodinamica A è in realtà il valore medio su un intervallo di tempo *sufficientemente* lungo:

$$\overline{A} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t')dt' \qquad [1.1]$$

Il procedimento della M.S., nella formulazione di Gibbs, consiste nell'abbandonare il tentativo di calcolare le medie sull'evoluzione temporale di un sistema specifico e di studiare invece una collezione o *insieme* di sistemi di struttura simile al sistema dato, ciascuno dei quali è costituito dalle stesse particelle, quindi caratterizzato dalla stessa hamiltoniana e dalle stesse equazioni del moto, classiche o quantistiche: questo insieme di sistemi è detto *insieme statistico.* Lo studio dell'insieme statistico consente il calcolo della probabilità che una variabile di stato abbia un determinato valore; dal calcolo delle pro-

prietà medie dei sistemi dell'insieme si ottengono le proprietà medie del sistema macroscopico di interesse, ossia i valori delle variabili di stato all'equilibrio; la M.S. inoltre, diversamente dalla termodinamica, prevede l'esistenza di fluttuazioni, ossia di deviazioni spontanee del sistema macroscopico dalle condizioni di equilibrio, e permette di calcolare la frequenza con cui le fluttuazioni hanno luogo.

È giusto premettere a questo capitolo un avvertimento: i fondamenti della M.S. non sono del tutto soddisfacenti. D'altra parte le conferme sperimentali non consentono dubbi sulla sua validità. È quindi consigliabile affidarsi alla M.S. in tutte le possibili applicazioni senza troppe preoccupazioni circa i fondamenti.

1.2
Insiemi statistici classici

1.2.1. La funzione di distribuzione

Lo stato di un sistema macroscopico (*macrostato*) è specificato da un numero limitato di variabili termodinamiche. D'altra parte vi è un numero enorme di microstati diversi che corrispondono ad uno stesso macrostato; per un sistema classico tale numero è infinito; in un gas classico monoatomico, ad esempio, i diversi microstati corrispondono a tutti i possibili valori delle coordinate e dei momenti (quantità di moto) degli atomi costituenti che sono compatibili con i valori dati del volume e dell'energia (o della temperatura) del macrostato. Nell'ambito della meccanica classica lo schema geometrico adatto a descrivere i microstati di un sistema macroscopico e la loro evoluzione temporale è lo *spazio delle fasi*, o spazio Γ. Per un sistema con sN gradi di libertà lo spazio Γ ha $2sN$ dimensioni; i suoi assi cartesiani rappresentano le coordinate canoniche delle particelle del sistema: $q_1, q_2, ..., q_{sN}$ e $p_1, p_2, ..., p_{sN}$; per un gas di N atomi $s = 3$, perché la posizione di ogni atomo è individuata da tre numeri. Al microstato di un sistema corrisponde un punto $P(q_1...q_{sN}; p_1...p_{sN}; t)$ nello spazio Γ e la sua evoluzione temporale è rappresentata dalla traiettoria che le equazioni del moto impongono a P (traiettoria di fase). Le traiettorie non si intersecano, ossia per ogni punto dello spazio Γ ne passa una sola, perché le stesse condizioni iniziali non possono dar luogo a evoluzioni temporali diverse [1].

[1] Esistono sistemi particolari in cui condizioni iniziali prossime danno luogo a evoluzioni temporali molto diverse; si parla in questo caso di *dipendenza sensibile alle condizioni iniziali*; il moto che ne risulta è detto *caotico*.

Spesso per comodità indicheremo sinteticamente le $2sN$ variabili canoniche con (q, p). Per un sistema isolato di energia E la traiettoria di fase è confinata sulla ipersuperficie nello spazio Γ:

[1.2] $$H(q,p) = E \quad \text{(superficie ergodica)}$$

Come si è detto, un sistema macroscopico può essere considerato come un sistema meccanico in cui il microstato non è completamente specificato; appare allora naturale assegnare al macrostato l'insieme di tutti i microstati con esso compatibili; ogni microstato rappresenta un sistema che è una replica del sistema macroscopico considerato, nello stesso stato termodinamico. Ciascuno dei sistemi dell'insieme è rappresentato da un punto $P(q,p)$ nello spazio Γ e la distribuzione di questi punti (*insieme statistico*) è descritta da una funzione $\rho(q,p;t)$ che dà la densità in funzione delle coordinate canoniche e del tempo; ρ è detta *funzione di distribuzione* nello spazio delle fasi. L'insieme statistico è dunque una collezione di repliche immaginarie del sistema fisico considerato; ciascuna di esse è compatibile con lo stato macroscopico del sistema (nel caso considerato, ha la stessa energia del sistema, supposto isolato).

La connessione fra la trattazione termodinamica e quella statistica si basa sull'assunzione che la funzione di distribuzione $\rho(q,p)$ rappresenti la densità di probabilità che il sistema macroscopico si trovi nel microstato (q,p). In altre parole la probabilità $dw(q,p)$ che il sistema si trovi nell'elemento di volume $dq_1, ..., dq_{sN} dp_1, ..., dp_{sN} \equiv dqdp \equiv d\Gamma$ nell'intorno di $P(q,p)$ è data da

[1.3] $$dw(q,p) = \rho(q,p)dqdp = \rho(q,p)d\Gamma$$

Dato il suo significato di densità di probabilità la funzione ρ deve soddisfare alle condizioni di normalizzazione, in quanto la somma (integrale) delle probabilità su tutti i microstati possibili deve essere uguale a uno:

[1.4] $$\int_\Gamma \rho(q,p)dqdp = 1$$

Se il sistema fisico è contenuto in un volume V si devono considerare solo i valori q_i all'interno del volume assegnato e l'integrazione sulle q_i è limitata, per le coordinate di posizione di ciascuna particella, al volume V. Il valore medio di una variabile dinamica $A(q,p)$, funzione delle coordinate canoniche, si ottiene moltiplicando i valori possibili

di A per la densità di probabilità corrispondente, e integrando sullo spazio Γ:

$$\overline{A(q,p)} = \int_\Gamma A(q,p)\rho(q,p)dqdp \tag{1.5}$$

Il valor medio [1.5] prende il nome di *media statistica* di A relativa all'insieme statistico caratterizzato dalla $\rho(q,p)$ e si assume che rappresenti il valore osservato sperimentalmente del parametro termodinamico A (energia, densità, pressione ecc.). Ciò equivale a dire che possiamo sostituire il calcolo della media statistica [1.5] a quello della media temporale [1.1].

1.2.2. Correzioni quantistiche

La M.S. classica è stata sviluppata nel secolo scorso e all'inizio di questo secolo, quando la meccanica quantistica non era ancora nota. È però conveniente introdurre fin dall'inizio due correzioni per renderla compatibile con gli sviluppi successivi.

Nell'ambito della meccanica classica le particelle identiche sono distinguibili; infatti, se in un sistema di N particelle conosciamo lo stato a un tempo t e associamo ad ogni particella un indice, le leggi del moto consentono di seguire la traiettoria di ogni particella in tempi successivi, quindi di individuare ogni specifica particella del sistema in ogni momento. Di conseguenza due punti dello spazio delle fasi che differiscono per lo scambio delle coordinate canoniche di una coppia di particelle identiche rappresentano due microstati classici differenti. Il concetto di indistinguibilità trova invece la sua collocazione nel quadro della meccanica quantistica (parr. 1.8 e 1.10). Se si vuole introdurre l'indistinguibilità delle particelle identiche anche nella meccanica classica, si ha come conseguenza che tutti i punti nello spazio delle fasi che differiscono solo per lo scambio delle coordinate canoniche di una particella con quelle di un'altra rappresentano lo stesso microstato del sistema. Il numero degli scambi possibili è uguale al numero delle permutazioni di N oggetti, ossia a $N!$; di conseguenza l'integrale della densità di probabilità ρ su tutti gli stati accessibili va normalizzato ad $N!$ anziché a 1, in modo da non contare più di una volta lo stesso microstato; la stessa correzione va apportata agli integrali [1.5] che danno i valori medi e agli integrali nello spazio Γ in generale. Questa correzione, nota come *conteggio di Boltzmann*, è essenziale per garantire che l'entropia sia, come deve, una quantità estensiva; essa fu introdotta empiricamente da Gibbs per evitare contraddizioni con la termodina-

mica nel calcolo della variazione di entropia quando si mescolano due gas identici (paradosso di Gibbs). Se il sistema è costituito da N_i particelle identiche di un tipo N_j di un altro tipo ecc., la ρ va normalizzata al prodotto $N_i!N_j!...$.

Un secondo tipo di correzione va considerato se si vuole che la funzione di distribuzione classica non sia in contrasto con i concetti quantistici. Il numero di microstati classico è infinito, come infinito è il numero di punti nella porzione di spazio Γ accessibile al sistema; classicamente sono infatti distinti due microstati anche se prossimi. Il principio di indeterminazione non consente invece di definire stati per i quali il prodotto delle incertezze di due variabili coniugate sia inferiore a h, la costante di Planck:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq h \tag{1.6}$$

Ciò significa che la cella minima dello spazio Γ, nella quale ha senso fisico, secondo la meccanica quantistica, definire uno stato del sistema, ha dimensioni non inferiori a $(\Delta q_i \Delta p_i)^{sN} = h^{sN}$ dove s è il numero di gradi di libertà per particella (a rigore ciò è evidente per particelle libere). Per garantire la corrispondenza fra la meccanica classica e la meccanica quantistica è dunque necessario dividere l'elemento di volume $dqdp$ per il termine h^{sN}; con questa correzione l'elemento di volume, che nell'espressione classica ha la dimensione fisica di un'azione (*energia* · *tempo* o *quantità di moto* · *lunghezza*) elevata alla potenza sN, diventa adimensionale. Di conseguenza la probabilità $dw(q,p) = \rho(q,p)dqdp$ è anch'essa, come deve essere, adimensionale. Introduciamo l'elemento di volume $d\Gamma$ nello spazio delle fasi tenendo conto delle correzioni quantistiche (cfr. par. 1.8.2):

$$d\Gamma \equiv \frac{dqdp}{N!h^{sN}} \tag{1.7}$$

Per brevità $d\Gamma$ a volte verrà usato in alternativa all'espressione esplicita [1.7].

1.2.3. Funzioni statistiche

Per giungere all'espressione statistica delle variabili termodinamiche è conveniente introdurre, oltre alla funzione di distribuzione, altre funzioni statistiche. Nella M.S. classica esse sono definite nello spazio delle fasi.

Indichiamo con $\Gamma(E; V, N)$ il numero di microstati di energia minore o uguale ad E in un sistema di N particelle e di volume V; nello spazio delle fasi si ha:

$$\Gamma(E; V, N) = \frac{1}{N! h^{sN}} \int_{H(q,p) \leq E} dq dp = \int_{H(q,p) \leq E} d\Gamma \tag{1.8}$$

La [1.8] in generale è indicata per brevità $\Gamma(E)$ ed è chiamata *integrale di fase.*

La sua derivata rispetto all'energia dà la *densità degli stati*, in funzione dell'energia:

$$\left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}\right)_{\tilde{E}} = \text{densità degli stati per } E = \tilde{E} \tag{1.9}$$

Di conseguenza il numero di stati di energia compresa fra il valore $\tilde{E}$ e il valore $\tilde{E} + \delta E$ è dato da:

$$\Gamma(\tilde{E} + \delta E) - \Gamma(\tilde{E}) = \left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}\right)_{\tilde{E}} \delta E \tag{1.10}$$

In un sistema macroscopico (N grande) sia $\Gamma(E)$ che $\partial\Gamma/\partial E$ crescono rapidamente al crescere dell'energia; si vedrà ad esempio che in un gas ideale monoatomico $\Gamma(E) \propto E^{3N/2}$; ciò significa che per N grande i microstati si addensano in prossimità della ipersuperficie $E = \tilde{E}$. Nel limite termodinamico (cfr. *infra*) $\Gamma(E)$ e la densità degli stati diventano equivalenti nel calcolo delle grandezze termodinamiche.

Il problema che si presenta è la costruzione dell'insieme statistico, ossia della $\rho(q, p; t)$. È evidente che l'insieme statistico deve corrispondere ai vincoli macroscopici del sistema fisico che vuole rappresentare; ad esempio, per un sistema isolato l'energia deve essere costante, mentre per un sistema in equilibrio termico deve essere costante la temperatura, e gli insiemi statistici che descrivono queste due situazioni macroscopiche non sono gli stessi. Tuttavia la termodinamica non cambia, dunque ci si deve aspettare che le medie statistiche [1.5] siano indipendenti dall'insieme statistico scelto; si vedrà che ciò è vero nel cosiddetto *limite termodinamico*, ossia quando N e V tendono all'infinito, mantenendo costante la densità media δ:

$$N \to \infty\,, \quad V \to \infty\,, \quad \delta = \frac{N}{V} = \text{costante} \tag{1.11}$$

Inoltre la funzione di distribuzione che rappresenta un sistema in equilibrio termodinamico deve essere indipendente dal tempo, altrimenti il

valore medio $A(q,p)$ dipenderebbe anch'esso dal tempo; deve dunque essere:

$$\frac{\partial \rho(q,p;t)}{\partial t} = 0 \qquad [1.12]$$

Questa condizione cade se il sistema si trova fuori dall'equilibrio.

L'aver assunto che la [1.3] e la [1.5] costituiscono la base della M.S. implica l'equivalenza fra la media temporale – che è direttamente l'espressione di una variabile termodinamica – e la media statistica. Ciò è vero se, per un sistema isolato, durante l'evoluzione temporale il microstato – ogni microstato – passa per tutti i microstati accessibili al sistema macroscopico, perché in questo caso ogni punto $P(q,p)$ della funzione di distribuzione statistica rappresenta lo stato macroscopico con la stessa probabilità di ogni altro punto $P(q',p')$.

Il problema di dimostrare questa equivalenza è noto come *problema ergodico*; esso è importante nella discussione dei fondamenti della M.S. ma non è risolto in modo generale; anzi, è dimostrato che esistono sistemi deterministici i cui punti rappresentativi non coprono tutta l'area accessibile dello spazio Γ, ma solo parti di esso; si tratta di sistemi con dipendenza sensibile alle condizioni iniziali (Ruelle, 1992). Da un lato siamo dunque di fronte al fatto che i fondamenti della M.S. non sono completamente chiari, dall'altro dobbiamo prendere atto con soddisfazione che la M.S., nella formulazione della teoria degli insiemi, ha spiegato tutti i fenomeni fisici ai quali è stato possibile applicarla. Per uscire dall'impasse storicamente sono state seguite due strade: accettare l'equivalenza fra la media temporale e la media statistica come nuovo postulato (o formulare un postulato equivalente) (Tolman, 1938), o giustificarla sulla base di ragionamenti di plausibilità fisica (Landau, Lifchitz, 1978); la seconda strada (par. 1.2.6) evita complicati sviluppi matematici ed è soddisfacente per la maggioranza dei sistemi fisici.

1.2.4. Teorema di Liouville

Per costruire la funzione di distribuzione statistica è conveniente ricorrere al teorema di Liouville. Ogni microstato dell'insieme statistico e il suo punto rappresentativo nello spazio Γ evolve nel tempo secondo le leggi della meccanica classica che, nella formulazione hamiltoniana, si scrivono:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q,p)}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q,p)}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, ...) \qquad [1.13]$$

dove $H(q,p)$ è la hamiltoniana del sistema. Nell'ipotesi che il sistema macroscopico rappresentato possa con buona approssimazione essere considerato isolato (E = costante) le [1.13] contengono solo le coordinate canoniche delle particelle del sistema stesso. La funzione di distribuzione $\rho(q,p;t)$ è anch'essa una funzione del tempo e il teorema di Liouville ne descrive l'evoluzione temporale: i punti dell'insieme si muovono nello spazio delle fasi come se costituissero un fluido incomprimibile. Il gruppo di punti descritto dalla ρ, che occupa una regione di volume ΔV di Γ al tempo t, a tempi successivi occupa un'altra regione di forma alterata ma di volume invariato:

$$\frac{d\Delta V}{dt} = 0 \qquad [1.14]$$

In altre parole il teorema di Liouville dice che la funzione di distribuzione rimane costante lungo la traiettoria di fase; ciò è semplicemente conseguenza del fatto che i punti rappresentativi si conservano nel tempo e che le traiettorie non possono incrociarsi, quindi i punti interni della regione ΔV non possono attraversarne la superficie mentre questa cambia forma durante l'evoluzione temporale:

$$\frac{d\rho(q,p;t)}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0 \qquad [1.15]$$

Ricordando le equazioni di Hamilton e la definizione di parentesi di Poisson si ha infine l'equazione:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H,\rho\} \qquad [1.16]$$

nota come equazione di Liouville.

1.2.5. Sistemi isolati in equilibrio

Per i sistemi in equilibrio termodinamico il primo membro della [1.16] è nullo, di conseguenza:

$$\{H,\rho\} = 0 \qquad [1.17]$$

Secondo la meccanica analitica una funzione dinamica la cui parentesi di Poisson con la hamiltoniana è nulla è una costante del moto, ossia dipende dalle q e dalle p solo attraverso quelle loro combinazioni che sono costanti del moto. Si può dimostrare che ρ dipende solo dalle

costanti del moto additive, ossia dall'energia, dalla quantità di moto e dal momento angolare totali del sistema.

Consideriamo un sistema fisico macroscopico idealmente separabile in due parti (sottosistemi), pure macroscopiche, e supponiamo che le interazioni fra i due sottosistemi siano deboli, a causa del corto *raggio d'azione* delle forze intermolecolari, ossia che l'energia di interazione sia molto inferiore all'energia interna di ciascuna delle due parti. I due sottosistemi sono allora statisticamente indipendenti, ossia il microstato di uno di essi non influenza la probabilità di realizzazione dei diversi microstati dell'altro. Formalmente si può scrivere che la densità di probabilità ρ dell'intero sistema è uguale al prodotto delle ρ_1 e ρ_2 delle due parti prese separatamente:

$$\rho(q,p) = \rho_1(q^{(1)},p^{(1)}) \cdot \rho_2(q^{(2)},p^{(2)}) \quad \text{ossia} \quad \ln\rho = \ln\rho_1 + \ln\rho_2 \tag{1.18}$$

Dunque il logaritmo della funzione di distribuzione è una costante del moto additiva.

È legittimo considerare sistemi racchiusi in un volume a riposo nello spazio (quantità di moto e momento angolare totali nulli); la funzione di distribuzione per un sistema macroscopico in equilibrio termodinamico dipende dunque solo dall'energia totale:

$$\rho(q,p) = \rho[E(q,p)] \tag{1.19}$$

L'energia assume un ruolo fondamentale nella M.S.; la funzione di distribuzione cambia al cambiare dell'energia del sistema, ma è indipendente da tutti gli altri parametri dinamici. Si tratta ora di trovare la dipendenza funzionale, ossia di determinare l'espressione esplicita di $\rho[E(q,p)]$.

1.2.6. Insieme microcanonico

Gli insiemi statistici più significativi rappresentano sistemi macroscopici per i quali alcune variabili termodinamiche sono fissate: l'energia e il numero di particelle, o la temperatura e il numero di particelle, o la temperatura e il potenziale chimico μ. Essi prendono il nome rispettivamente di insieme microcanonico, canonico e grancanonico. Il primo descrive le proprietà di un sistema isolato, il secondo quelle di un sistema in un contenitore chiuso e in equilibrio termico con l'ambiente, il terzo quelle di un sistema in equilibrio termico con l'ambiente, ma che con l'ambiente può scambiare anche particelle oltre che l'energia.

Insieme microcanonico. Se un sistema è isolato il macrostato è caratterizzato dal fatto che l'energia totale E è costante; l'insieme statistico appropriato include tutti quei microstati di energia uguale ad E, i cui punti rappresentativi giacciono quindi sulla ipersuperficie a $(2sN - 1)$ dimensioni (cfr. [1.2]). Se ognuno di essi ha lo stesso peso, cioè la stessa probabilità di rappresentare il macrostato del sistema, la funzione di distribuzione (insieme microcanonico) si scrive:

$$\begin{cases} \rho(q,p) = \text{ costante } = \rho_0 & \text{per } H(q,p) = E \\ \rho(q,p) = 0 & \text{per } H(q,p) \neq E \end{cases} \tag{1.20}$$

La costante è definita dalla condizione di normalizzazione [1.4]. La prima condizione può essere riscritta usando la funzione δ di Dirac (*Appendice A*):

$$\rho(q,p) = A\delta[H(q,p) - E] \tag{1.21}$$

o, se vogliamo indicare esplicitamente che non solo l'energia, ma anche il volume $\tilde{V}$ e il numero di particelle $\tilde{N}$ sono fissati; ossia che V ed N non sono parametri variabili:

$$\rho(q,p) = A\delta[H(q,p) - E]\,\delta(V - \tilde{V})\delta_{N,\tilde{N}} \tag{1.22}$$

L'ipotesi di uguale probabilità per ogni microstato accessibile, ossia di uguale densità della ρ sulla ipersuperficie di energia E nello spazio Γ, è nota come ipotesi di *uguale probabilità a priori*; essa esclude funzioni di distribuzione che coprano solo una parte della ipersuperficie accessibile. Come si è detto, è invece possibile costruire sistemi dinamici isolati particolari la cui evoluzione temporale corrisponde a traiettorie di fase che non coprono uniformemente l'ipersuperficie di energia costante, e che quindi non sono correttamente rappresentati dall'insieme microcanonico. Si deve tuttavia ricordare che nella realtà fisica un sistema macroscopico non può essere rigorosamente isolato; le pareti di un recipiente che contiene un gas, ad esempio, non sono pareti ideali rigide che si limitano a riflettere elasticamente le molecole del gas che le urtano, ma influiscono sia pure debolmente sulla dinamica molecolare. È allora ragionevole assumere che la casualità e complessità delle ineliminabili piccole interazioni residue sull'evoluzione temporale del sistema macroscopico facciano sì che la traettoria di fase passi indifferentemente attraverso tutti i microstati accessibili, e che quindi l'insieme microcanonico ben ne rappresenti le proprietà statistiche. Il sistema può essere correttamente definito *quasi isolato* o *quasi chiuso* (Landau,

Lifchitz, 1978), intendendosi che esiste una interazione residua che elimina l'esistenza di traiettorie di fase in zone privilegiate dello spazio Γ, ma che essa sia così piccola da consentire di trattare la dinamica del sistema considerando solo le coordinate canoniche e la hamiltoniana delle particelle del sistema stesso, come si è fatto nel par. 1.2.4. Se l'energia del sistema macroscopico è nota con una data incertezza δE (come accade nella realtà a causa della imprecisione delle misure), l'insieme microcanonico include tutti i microstati compresi nella regione di spazio Γ definita dalle ipersuperfici $H(q,p) = E$ e $H(q,p) = E+\delta E$. La [1.20] si riscrive allora:

$$\begin{cases} \rho(q,p) = \text{ costante } = \rho_0 & \text{per } E \leq H(q,p) \leq E + \delta E \\ \rho(q,p) = 0 & \text{per gli altri casi} \end{cases} \tag{1.23}$$

L'incertezza δE è stata qui introdotta in modo non univoco e può dare l'impressione di ambiguità; si può però dimostrare che, nel limite di sistemi costituiti da un numero infinito di particelle, le proprietà termodinamiche non dipendono dalla scelta di δE.

La connessione fra la termodinamica e l'insieme microcanonico, come vedremo, passa attraverso l'espressione statistica dell'entropia S; la relazione

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \tag{1.24}$$

dove U è l'energia interna, definisce la temperatura statistica, che si può dimostrare coincidente con la temperatura termodinamica.

1.2.7. Insieme canonico

Consideriamo ora un insieme macroscopico chiuso in equilibrio termico con l'ambiente (termostato); l'energia interna non ha valore costante nel tempo ma fluttua intorno al valor medio, quindi le traettorie di fase dei microstati del sistema (e i punti dell'insieme statistico) non giacciono su una ipersuperficie di energia costante, a causa dei pur piccoli scambi di energia fra sistema ed ambiente, L'insieme che rappresenta questo sistema è detto *canonico o di Gibbs* [2]; si può dimostrare che la

[2] Si dimostra che la distribuzione canonica è deducibile dalla microcanonica nell'ipotesi che il sistema considerato, insieme all'ambiente con il quale esso si trova in equilibrio termico alla temperatura T (termostato), formino un sistema isolato e che l'energia di interazione sia trascurabile rispetto all'energia delle due parti; la [1.25] si ottiene assumendo l'indipendenza sta-

Lifchitz, 1978), intendendosi che esiste una interazione residua che elimina l'esistenza di traiettorie di fase in zone privilegiate dello spazio Γ, ma che essa sia così piccola da consentire di trattare la dinamica del sistema considerando solo le coordinate canoniche e la hamiltoniana delle particelle del sistema stesso, come si è fatto nel par. 1.2.4. Se l'energia del sistema macroscopico è nota con una data incertezza δE (come accade nella realtà a causa della imprecisione delle misure), l'insieme microcanonico include tutti i microstati compresi nella regione di spazio Γ definita dalle ipersuperfici $H(q,p) = E$ e $H(q,p) = E+\delta E$. La [1.20] si riscrive allora:

$$\begin{cases} \rho(q,p) = \text{ costante } = \rho_0 & \text{per } E \leq H(q,p) \leq E + \delta E \\ \rho(q,p) = 0 & \text{per gli altri casi} \end{cases} \tag{1.23}$$

L'incertezza δE è stata qui introdotta in modo non univoco e può dare l'impressione di ambiguità; si può però dimostrare che, nel limite di sistemi costituiti da un numero infinito di particelle, le proprietà termodinamiche non dipendono dalla scelta di δE.

La connessione fra la termodinamica e l'insieme microcanonico, come vedremo, passa attraverso l'espressione statistica dell'entropia S; la relazione

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \tag{1.24}$$

dove U è l'energia interna, definisce la temperatura statistica, che si può dimostrare coincidente con la temperatura termodinamica.

1.2.7. Insieme canonico

Consideriamo ora un insieme macroscopico chiuso in equilibrio termico con l'ambiente (termostato); l'energia interna non ha valore costante nel tempo ma fluttua intorno al valor medio, quindi le traettorie di fase dei microstati del sistema (e i punti dell'insieme statistico) non giacciono su una ipersuperficie di energia costante, a causa dei pur piccoli scambi di energia fra sistema ed ambiente, L'insieme che rappresenta questo sistema è detto *canonico o di Gibbs* [2]; si può dimostrare che la

[2] Si dimostra che la distribuzione canonica è deducibile dalla microcanonica nell'ipotesi che il sistema considerato, insieme all'ambiente con il quale esso si trova in equilibrio termico alla temperatura T (termostato), formino un sistema isolato e che l'energia di interazione sia trascurabile rispetto all'energia delle due parti; la [1.25] si ottiene assumendo l'indipendenza sta-

sua funzione di distribuzione ha la forma:

$$\rho(q,p) = Ae^{-\beta E(q,p)} \qquad [1.25]$$

dove A è il fattore di normalizzazione e β è una funzione universale che ha la dimensione fisica dell'inverso dell'energia. La [1.25] è stata scoperta da Gibbs nel 1901; essa dice che se due microstati (q,p) e (q',p') hanno la stessa energia, allora $\rho(q,p) = \rho(q',p')$, in accordo con quanto derivato dal teorema di Liouville per un sistema isolato.

Anche la funzione di distribuzione canonica è in accordo con la [1.18]. Dividiamo il sistema macroscopico, di energia $E(q,p)$, in due sottosistemi ancora macroscopici e debolmente interagenti, di energia $E_1(q^{(1)},p^{(1)})$ ed $E_2(q^{(2)},p^{(2)})$, essendo $E = E_1 + E_2$; allora si ha per le funzioni di distribuzione dei sottosistemi e del sistema complessivo:

$$\begin{aligned} &\rho_1(q^{(1)},p^{(1)}) = A_1 e^{-\beta E_1} \\ &\rho_2(q^{(2)},p^{(2)}) = A_2 e^{-\beta E_2} \\ &\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 = A_1 A_2 e^{-\beta(E_1+E_2)} = Ae^{-\beta E} \end{aligned} \qquad [1.26]$$

La distribuzione di Gibbs [1.25] dice che, se β è positivo, la probabilità che il sistema si trovi in uno stato (q,p) diminuisce al crescere dell'energia $E(q,p)$. Se lo spettro dell'energia si estende fino a $+\infty$, come in realtà accade nei sistemi classici, la condizione di normalizzazione [1.4] richiede che il parametro β sia positivo.

Due sistemi distinti, che non possono scambiare energia, sono caratterizzati da funzioni di distribuzione con valori di β differenti. Se sono posti a contatto termico, così da poter scambiare energia (flusso di calore), i loro valori di β diventano uguali quando si raggiunge l'equilibrio termico; si può dimostrare che il calore fluisce dal sistema con β minore a quello con β maggiore.

Vedremo in seguito che, in sistemi particolari nei quali l'energia non si estende fino all'infinito, si possono realizzare artificialmente situazioni tali che il numero di occupazione di uno stato a cui corrisponde un'energia più alta è maggiore di quella di uno stato a cui corrisponde un'energia inferiore; queste situazioni sono descritte da una distribuzione in cui $\beta < 0$ (temperature negative) (par. 1.7.3).

tistica delle distribuzioni relative ai due sottosistemi; si assume anche che l'energia del sistema considerato sia piccola rispetto a quella del sistema isolato complessivo (par. 1.7.2). Una derivazione elementare nel caso del gas ideale è data nel par. 1.3.2.

Poiché la funzione β è universale, è sufficiente ricavarla per un caso specifico; vedremo, studiando con la teoria cinetica l'equazione di stato del gas ideale, che, se si misura la temperatura in gradi Kelvin, si ottiene (par. 1.3.3):

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{1.27}$$

k è detta costante di Boltzmann ed è uguale a $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/K (o a $8,6 \cdot 10^{-5}$ eV/K). Tenendo conto delle correzioni quantistiche la funzione di distribuzione canonica si scrive infine:

$$\rho(q,p) = \frac{e^{-\frac{E(q,p)}{kT}}}{(N!h^{sN})^{-1} \int_\Gamma e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp} = \frac{e^{-\frac{E(q,p)}{kT}}}{Z} \tag{1.28}$$

Il denominatore, indicato con il simbolo Z, è detto *funzione di partizione*:

$$Z = \frac{1}{N!h^{sN}} \int_\Gamma e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp \tag{1.29}$$

Alle basse temperature nell'integrale dominano i termini con valori piccoli dell'energia; nel limite $T \to \infty$ la funzione integranda tende all'unità e Z tende al numero totale di microstati, cioè all'infinito. Qualitativamente si può dire che la funzione di partizione indica il numero medio dei microstati occupati dal sistema, alle varie temperature. Nell'insieme canonico i contributi dominanti nella Z vengono dall'integrazione in zone prossime ai valori che corrispondono all'energia media. La funzione di partizione equivale al volume occupato dall'insieme canonico nello spazio Γ.

La funzione di partizione gioca un ruolo centrale perché alcune funzioni termodinamiche, come l'energia interna U, l'entropia S e l'energia libera di Helmholtz F si ottengono facilmente, una volta nota la Z.

Il valore medio [1.5] di una variabile dinamica $A(q,p)$ è, nell'insieme canonico:

$$\overline{A(q,p)} = \frac{\int_\Gamma A(q,p) e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp}{\int_\Gamma e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dqdp} \tag{1.30}$$

I fattori correttivi quantistici al numeratore e al denominatore si elidono, e questo spiega i successi ottenuti, sia pure nel suo ambito di applicazione, dalla meccanica statistica classica, sviluppata nel secolo

scorso, quando il concetto di indistinguibilità delle particelle ed il principio di indeterminazione non erano noti. Ricordiamo che la funzione di distribuzione $\rho(q,p)$ non dà la densità di probabilità $w(E)$ che il sistema abbia energia $E(q,p)$, ma quella di trovarlo nel microstato (q,p) (o nei punti dello spazio delle fasi equivalenti per la permutazione delle particelle). Per avere $w(E)$, la distribuzione di probabilità per i valori dell'energia, si devono considerare tutti i microstati che stanno sulla ipersuperficie $H(q,p) = E$, ossia si deve tener conto anche della densità degli stati:

$$w(\tilde{E}) = \rho(\tilde{E})\left(\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right)_{\tilde{E}} \qquad [1.31]$$

Si è già visto che $\partial\Gamma(E)/\partial E$ per un sistema di molte particelle cresce molto rapidamente al crescere dell'energia (in generale cresce come e^E), mentre l'esponenziale $\exp(-E/kT)$ che caratterizza la funzione di distribuzione canonica decresce rapidamente. Di conseguenza il prodotto delle due funzioni presenta un massimo molto marcato per il valore di E corrispondente al valore dell'energia che il sistema in equilibrio alla temperatura T assume con la massima probabilità; questo valore si indica con E_{prob}. La distribuzione [1.31] è approssimata da una gaussiana in prossimità del suo massimo; lo scarto fra il valore medio $\overline{E}$ dell'energia ed E_{prob}, rispetto ad E_{prob}, è tanto più piccolo quanto maggiore è il numero di particelle del sistema; per un gas ideale di $N = 10^{19}$ particelle si trova ad esempio $w(E)/w(E_{prob}) \approx 10^{-10^9}$ quando $(E - E_{prob})/E_{prob} = 10^{-5}$.

Il fatto che la distribuzione di probabilità per l'energia nell'insieme canonico sia descritta da una curva molto *stretta* intorno a $E = E_{prob} \approx \overline{E}$ indica che la distribuzione canonica è praticamente equivalente alla microcanonica, che rappresenta sistemi a energia fissata (isolati). Di conseguenza nel trattare le proprietà statistiche di equilibrio di un sistema fisico possiamo adottare indifferentemente l'insieme canonico o quello microcanonico. È ragionevole aspettarsi una conclusione simile, poiché le proprietà termodinamiche di un sistema fisico non dipendono dal fatto che il sistema sia isolato o in equilibrio termico; anche in un sistema isolato all'equilibrio ad esempio, in assenza di campi esterni, una grandezza intensiva (cioè indipendente dalla quantità di materia, come la densità e la temperatura) è uguale per ogni porzione del sistema, e le porzioni del sistema non sono isolate, ma in equilibrio termico fra di loro. La distribuzione canonica è quella più usata in M.S., soprattutto perché meglio si presta agli sviluppi matematici; essa inoltre descrive situazioni fisiche più realistiche, perché in pratica

non si ha a che fare con sistemi rigorosamente isolati, ma con sistemi in equilibrio termico, e perché non si misura l'energia interna di un sistema macroscopico, ma in genere la sua temperatura T.

Si noti che mentre per il calcolo delle grandezze termodinamiche si può usare indifferentemente l'uno o l'altro insieme statistico, per il calcolo delle fluttuazioni intorno ai valori medi ciò in genere non è vero; è evidente ad esempio che non si hanno fluttuazioni dell'energia in un sistema isolato (insieme microcanonico); per calcolare la fluttuazione del numero di particelle è necessario usare l'insieme grancanonico (par. 1.2.8) che rappresenta un sistema che scambia particelle con l'ambiente.

Peso statistico. La condizione di normalizzazione per la densità di probabilità $w(E)$ è:

$$\int_\Gamma w(E)dE = \int_\Gamma \rho(E)\,\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\,dE = 1 \tag{1.32}$$

Per l'insieme microcanonico [1.23], essa si scrive:

$$\rho_0 \int_{\tilde{E}\leq H(q,p)\leq \tilde{E}+\delta E} \frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\,dE = \rho_0 \left[\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right]_{\tilde{E}} \delta E = 1 \tag{1.33}$$

poiché $\rho(E)$ è nullo all'esterno dell'intervallo di integrazione considerato. $[\partial\Gamma(E)/\partial E]_{\tilde{E}}\delta E$ rappresenta il numero di microstati corrispondenti al macrostato del sistema isolato descritto dall'insieme microcanonico; lo si indica con $\Delta\Gamma$ (o con W) ed è detto *peso statistico* o peso termodinamico.

Per l'insieme canonico l'integrale [1.32] va esteso a tutto lo spazio Γ; ma si è visto che la funzione integranda ha valori significativamente diversi da zero solo in una regione molto prossima ad E_{prob}; si può scrivere:

$$\int_\Gamma \rho(E)\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\,dE \approx \rho(E_{prob}) \left[\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right]_{E_{prob}} \Delta E \tag{1.34}$$

ΔE così definito rappresenta l'intervallo di energia nel quale è apprezzabile la probabilità di avere il sistema macroscopico in equilibrio termico.

$$\Delta\Gamma = \left[\frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}\right]_{E_{prob}} \Delta E \tag{1.35}$$

rappresenta il numero di microstati nell'intervallo ΔE intorno a E_{prob} ed è detto peso statistico dell'insieme canonico.

1.2.8. Insieme grancanonico

Se in un sistema in equilibrio termico coll'ambiente oltre all'energia anche il numero di particelle N può fluttuare intorno al valore medio, l'insieme statistico appropriato è l'*insieme grancanonico*. Questa situazione si realizza ad esempio quando un solido o un liquido sono in equilibrio con il loro vapore, perché si ha uno scambio di particelle fra le due fasi, e nel caso della radiazione elettromagnetica in una cavità alla temperatura T, poiché non è definito il numero di fotoni presenti. Il numero di particelle delle due fasi compresenti e il numero di fotoni all'interno della cavità oscillano intorno ad un valore medio; la funzione di distribuzione che descrive questa situazione fisica deve quindi contenere, oltre alla temperatura, anche il numero di particelle N, l'energia relativa E_N e il potenziale chimico μ, connesso con la variazione di energia del sistema al variare del numero di particelle del sistema stesso.

La funzione di distribuzione grancanonica è una generalizzazione della distribuzione di Gibbs e si scrive:

$$\rho[E_N(q,p),N] = \frac{e^{\frac{-E_N(q,p)+\mu N}{kT}}}{Z_{gc}} \qquad [1.36]$$

dove la nuova funzione di partizione grancanonica è:

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} \frac{1}{N!h^{sN}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{E_N(q,p)}{kT}} dqdp \qquad [1.37]$$

Anche la [1.36] può essere derivata dalla distribuzione microcanonica. Essa consente di calcolare il numero medio di particelle del sistema e le fluttuazioni intorno ad esso, ossia le fluttuazioni di densità; queste fluttuazioni diventano rilevanti in prossimità dei punti critici e per questo la distribuzione grancanonica è importante nello studio delle transizioni di fase.

1.2.9. Alcune considerazioni sugli insiemi statistici

Riassumendo, le caratteristiche dei tre insiemi statistici sono le seguenti:

– microcanonico: E, N, V fissati;
– canonico: T, N, V fissati;
– grancanonico: T, μ, V fissati.

Dato che le proprietà macroscopiche di un sistema fisico dipendono dallo stato termodinamico del sistema, e non dal fatto che siano prefissati E, oppure T, oppure N, il calcolo dei valori medi delle variabili termodinamiche deve essere indifferente alla scelta dell'insieme statistico. Questa equivalenza dei diversi insiemi può essere dimostrata nel limite termodinamico.

Stabilita la forma esplicita delle funzioni di distribuzione per l'insieme statistico e nota la hamiltoniana del sistema, i problemi specifici della meccanica statistica dei sistemi in equilibrio termodinamico possono essere risolti, in linea di principio. Tuttavia il calcolo esplicito degli integrali in $2sN$ dimensioni che compaiono nella funzione di partizione classica e nelle espressioni dei valori medi offre difficoltà matematiche spesso insuperabili. I soli sistemi che consentono soluzioni analitiche esatte sono quelli approssimabili con modelli a particelle non interagenti (*particelle indipendenti*) o, più precisamente, con modelli nei quali la hamiltoniana possa scriversi come somma di sN hamiltoniane, ciascuna delle quali funzione di una sola coppia di coordinate canoniche. Tali sistemi ricadono sotto il termine generale di *gas ideali*, anche quando non si tratta in realtà di gas nella comune accezione; si incontreranno più avanti, oltre al già noto gas ideale di atomi o molecole, il gas di fotoni, di elettroni ecc.

Anche nei sistemi reali, nei quali le particelle interagiscono più o meno fortemente, spesso l'approssimazione a particelle indipendenti, opportunamente modificata, dà buoni risultati. I sistemi a particelle interagenti sono in genere caratterizzati da una hamiltoniana separabile in due parti, la prima per le particelle indipendenti, la seconda che contiene l'interazione:

$$[1.38] \quad H(q,p) = H_0(q,p) + \lambda H'(q,p) = \sum_{i=1}^{sN} H_{0i}(q_i,p_i) + \lambda H'(q,p)$$

λ caratterizza l'intensità dell'interazione. Se l'energia di interazione è piccola rispetto all'energia totale (sistemi debolmente accoppiati), in diverse situazioni fisicamente significative è possibile il calcolo approssimato della funzione di partizione, quindi delle variabili termodinamiche; è questo il caso dei gas reali a bassa densità e delle oscillazioni degli atomi in un reticolo cristallino (par. 3.8).

I gas densi e i liquidi sono più difficili da trattare; sono necessarie ipotesi *ad hoc* e pesanti simulazioni numeriche. I gas ionizzati (plasmi) richiedono un approccio differente perché, a causa delle forze coulombiane a lungo raggio, le interazioni hanno un carattere marcatamente collettivo.

Nei paragrafi che seguono si considereranno quasi esclusivamente, per la loro importanza e per esigenze di semplicità, i sistemi a particelle indipendenti.

1.3
I sistemi ideali

Nei sistemi fisici reali esiste quasi sempre un'interazione fra le particelle costituenti. In alcuni casi l'interazione è debole ed è conveniente considerare il caso in cui tende a zero, ossia un sistema ideale, o *gas ideale* (o perfetto). A stretto rigore un sistema ideale non ha un comportamento termodinamico corretto. Per esempio se si parte da uno stato di non-equilibrio non si ha, come nella realtà avviene, l'evoluzione irreversibile verso lo stato di equilibrio; ogni distribuzione anomala delle velocità molecolari, se l'interazione fosse totalmente assente, si conserverebbe nel tempo. Per un gas ideale si intende allora un sistema in cui l'interazione è così piccola che è possibile trascurarla nel calcolo delle funzioni statistiche, quindi delle variabili termodinamiche, ma non totalmente assente, in modo che il sistema possa essere considerato nello stato di equilibrio termodinamico.

Una parte rilevante delle applicazioni della meccanica statistica storicamente è stata dedicata allo studio dei sistemi ideali, i soli, come si è detto, che consentono di calcolare in modo semplice le funzioni termodinamiche. La giustificazione fisica di questa scelta sta nel fatto che, nonostante le semplificazioni talvolta drastiche, i sistemi ideali rendono conto con buona approssimazione di molti fenomeni. Come vedremo, in alcuni casi gli elementi costituenti del sistema ideale sono le particelle vere e proprie (atomi e molecole di un gas), in altri sono entità più complesse, chiamate *quasi-particelle*, la cui natura dipende dalle interazioni fra le particelle effettive. Ad esempio le proprietà elettroniche dei solidi possono essere descritte per mezzo di un sistema ideale di quasi-particelle con caratteristiche simili a quelle degli elettroni, ma con massa diversa da quella degli elettroni liberi (*massa efficace*); la massa efficace dipende in modo complicato dall'interazione degli elettroni con il reticolo cristallino, può anche assumere valori negativi ed è determinata nell'ambito della teoria delle bande (par.

3.5). Nel caso della dinamica reticolare l'interazione fra gli atomi di un solido è forte ma, in approssimazione armonica, la trasformazione a coordinate normali porta ad una hamiltoniana separabile; allora alcune proprietà termodinamiche del solido possono essere descritte in termini di eccitazioni quantizzate dei modi normali (fononi); un gas di fononi nel limite dell'approssimazione armonica è un gas ideale (par. 3.8).

In altri casi il potenziale di interazione effettivo fra le particelle viene sostituito da un potenziale medio che agisce su ogni particella; il sistema si comporta allora approssimativamente come un sistema di particelle indipendenti, ciascuna soggetta ad un suo potenziale esterno, così che ad esso si può applicare il formalismo delle statistiche elementari.

In seguito si discuteranno vari esempi di gas ideali di quasi-particelle e le statistiche appropriate a trattarli, statistiche che in molti casi devono tener conto dei concetti della meccanica quantistica. In questo paragrafo si considera il gas ideale classico.

1.3.1. Lo spazio μ

Lo studio dei sistemi classici senza interazione può essere affrontato seguendo uno schema più semplice di quello che ci ha portato alla distribuzione nello spazio Γ dei microstati dell'intero sistema macroscopico. È conveniente introdurre lo *spazio μ*, o *spazio delle configurazioni*, i cui assi cartesiani sono le s coordinate che definiscono la posizione di una particella e gli s momenti coniugati; nel caso di un gas monoatomico (a cui spesso per semplicità ci si riferisce) s è uguale a tre, dunque lo spazio μ ha sei dimensioni, q_x, q_y e q_z per la posizione degli atomi, p_x, p_y e p_z per le componenti del momento. Ogni punto dà lo stato dinamico di una particella e il gas di N particelle è completamente descritto dalla nuvola di N punti che si muovono nello spazio μ secondo le leggi classiche del moto. L'evoluzione temporale della nuvola equivale alla evoluzione di un punto P lungo la sua traiettoria di fase nello spazio Γ.

Lo stato del sistema nello spazio μ è descritto dalla funzione di distribuzione $f(q_x, q_y, q_z; p_x, p_y, p_z; t)$ che dà la densità di probabilità di trovare particelle, all'istante t, con le sei coordinate canoniche argomento della funzione. Il numero di particelle nell'elemento di volume intorno al punto considerato è allora:

$$[1.39] \quad dN(q_x, ..., p_z; t) = f(q_x ... p_z; t) dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z \equiv f d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

L'elemento di volume $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ dello spazio μ non deve essere inteso qui come una quantità infinitesima, ma piccolo rispetto alle grandezze macroscopiche e sufficientemente grande da contenere un buon numero di particelle; chiamiamo *cella* un elemento di volume con tali caratteristiche.

Questa ipotesi è utile per consentire l'uso delle approssimazioni valide nel calcolo combinatorio quando il numero di elementi è grande, e non è significativamente limitativa. Se consideriamo ad esempio una mole di gas in condizioni normali, il numero di molecole è il numero di Avogadro ($N_0 \approx 6 \cdot 10^{23}$); in un elemento di volume $d\mathbf{q}$ uguale ad un miliardesimo di millimetro cubo sono contenute in media circa $2 \cdot 10^7$ molecole, un numero abbastanza grande al nostro proposito; le variazioni di densità all'interno di un simile elemento di volume, ad esempio, possono essere ritenute trascurabili.

Analogamente $d\mathbf{p}$ è scelto in modo che i valori dell'energia nell'elemento di volume differiscano di quantità trascurabili; vedremo a posteriori che per $\mathbf{p}$ grande esistono difficoltà.

dN è un numero intero, ossia f a rigore è una funzione discreta, ma, poiché l'elemento di volume contiene un numero grande di particelle, possiamo considerare la funzione di distribuzione come continua e gli incrementi $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ come differenziali. La condizione di normalizzazione si scrive allora:

$$\sum_{spazio\ \mu} dN \approx \int_{\mu} f(q_x, ..., p_z; t) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = N \qquad [1.40]$$

Lo studio dell'evoluzione temporale della f rientra nella teoria cinetica e riguarda gli stati di non-equilibrio del sistema e i fenomeni di trasporto, irreversibili. È un argomento complesso e non verrà qui considerato.

Il valore limite di $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$ per $t \to \infty$ contiene tutte le informazioni sulle proprietà di equilibrio del sistema e, in assenza di campi esterni, non dipende né dalla posizione né dal tempo. Per un gas ideale esso può essere ricavato evitando la laboriosa ricerca del valore limite della funzione di distribuzione e ricorrendo invece a ragionamenti semplici di calcolo delle probabilità: fra tutte le possibili distribuzioni delle N particelle nelle celle dello spazio μ si cerca la distribuzione *più probabile*, ossia quella che corrisponde al massimo numero di microstati del sistema; il postulato alla base della M.S. è che questa descriva il sistema allo stato di equilibrio termodinamico, visto che la differenza fra valor medio e valore più probabile dell'energia e delle funzioni termodinamiche in generale è trascurabile per N grande.

1.3.2. Derivazione elementare della funzione di distribuzione

In un gas rarefatto la distanza media fra le molecole è così grande rispetto al raggio d'azione delle forze intermolecolari che queste ultime possono essere trascurate. Anche gli effetti quantistici dovuti alla indistinguibilità delle molecole (identiche) che costituiscono il gas, di cui si discuterà più avanti, sono trascurabili. Questo sistema è detto *gas ideale classico*. È possibile allora considerare ogni molecola come un sistema essa stessa, così che il gas di N molecole gioca il ruolo dell'insieme di N sistemi. Questo punto di vista fu adottato nella teoria cinetica dei gas che nel secolo scorso, per opera soprattutto di James Clerk Maxwell (1831-1879) e di Ludvig Eduard Boltzmann (1844-1906), rappresentò il prototipo della M.S. e contribuì a consolidare l'ipotesi sulla struttura atomica della materia; oltre allo studio delle proprietà dei sistemi all'equilibrio termodinamico, la teoria cinetica fu applicata, come si è detto, allo studio delle proprietà di trasporto (viscosità, diffusione, conducibilità termica).

Supponiamo inizialmente, per semplicità, che le molecole siano monoatomiche, come accade ad esempio per i gas nobili (Ne, Ar ecc.). Se la temperatura non è molto elevata, così che l'energia termica kT sia molto minore dell'energia di eccitazione degli atomi, tutti gli atomi si trovano nello stato fondamentale elettronico; i gradi di libertà interni possono allora essere ignorati e il gas assimilato a un insieme di particelle puntiformi di massa m, con energia puramente cinetica ($\epsilon_i = (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)/2m$).

Supponiamo che il gas sia contenuto in un recipiente isolato, di volume V, con pareti che riflettono elasticamente gli atomi che le urtano, e che siano assenti campi esterni; l'energia totale è la somma delle energie delle singole molecole. I punti che rappresentano le molecole del gas nello spazio μ sono distribuiti con una densità che non dipende dal tempo, se il sistema è nello stato di equilibrio termodinamico. Calcoliamo la distribuzione più probabile nelle celle $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ di uguale volume, nelle quali abbiamo immaginato di suddividere lo spazio μ. Alla i-esima cella corrisponde un'energia ϵ_i, e sia N_i il numero di atomi in essa contenuti. Se il sistema è isolato ed E è la sua energia totale, sommando su tutte le celle dello spazio μ devono essere rispettate le condizioni:

$$\sum_i N_i = N \qquad [1.41]$$

[1.42] $$\sum_i \epsilon_i N_i = E$$

Sottolineiamo che quest'ultima condizione vale solo nel caso del gas ideale, ossia in assenza di interazione fra le particelle costituenti. Una particolare distribuzione N_1, N_2, N_3, ..., N_i, ... può essere realizzata in W modi, dove per atomi identici ma distinguibili è:

[1.43] $$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

W è detta anche probabilità termodinamica del microstato.

Questa espressione si ottiene ricordando le permutazioni con ripetizione (*Appendice A*); infatti una particolare configurazione differisce da un'altra se si scambia una coppia di atomi in celle diverse, mentre uno scambio fra le $\binom{N_i}{2}$ coppie in una stessa cella, per ipotesi, non dà luogo a nuove configurazioni.

Assumiamo che lo stato di equilibrio termodinamico corrisponda, a scala atomica, al massimo disordine, ossia alla distribuzione alla quale W è massimo, rispettando le condizioni [1.41] e [1.42]. Poiché al massimo di W corrisponde il massimo del suo logaritmo, la condizione di equilibrio si trova calcolando il massimo condizionato di $\ln W$ usando i moltiplicatori di Lagrange, ossia aggiungendo alla funzione di cui si cerca l'estremo le condizioni di vincolo moltiplicate per una costante, e considerando poi le variabili N_i come se fossero indipendenti. Per comodità di calcolo consideriamo i numeri N_i come variabili continue, così che sulle loro funzioni si possano compiere le operazioni di derivazione:

[1.44] $$\frac{\partial}{\partial N_j}\left\{\ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i \epsilon_i N_i\right\} = 0 \quad (j = 1, 2, ...)$$

Usando per i fattoriali l'approssimazione di Stirling (*Appendice A*) si ottiene:

[1.45] $$N_j = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta\epsilon_j} = \frac{N e^{-\beta\epsilon_j}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}$$

Nell'ultimo passaggio il parametro $e^{-\alpha}$ è stato ricavato dalla condizione di normalizzazione [1.41]. Si può verificare che la derivata seconda della funzione in parentesi nella [1.44] è negativa per i valori di N_j [1.45], quindi che la funzione W ha ivi un massimo.

Ricordando la [1.41], e passando al continuo, si ottiene la funzione di distribuzione d'equilibrio nello spazio μ:

$$[1.46] \quad dN = f(q_x ... p_z) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = N \frac{e^{-\beta\epsilon(p_x, p_y, p_z)} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int_\mu e^{-\beta\epsilon(p_x, p_y, p_z)} d\mathbf{q} d\mathbf{p}} = \frac{e^{-\beta\epsilon} d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{z}$$

Il denominatore z è la funzione di partizione nello spazio μ, o funzione di partizione molecolare; esso va diviso per h^3 per tenere conto del limite quantistico sul volume delle celle. Si è così ottenuta la legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann, o semplicemente di Boltzmann: ha forma canonica (nello spazio μ) la funzione di distribuzione di un atomo (sottosistema) in equilibrio termico con il resto del gas (termostato). La [1.46] è un caso particolare della distribuzione di Gibbs [1.28] valida anche per i sistemi in cui esiste interazione fra le particelle, e può essere derivata integrando la [1.28] rispetto alle coordinate canoniche di tutte le particelle meno una e tenendo conto delle correzioni quantistiche. Il limite della derivazione elementare qui svolta sta nel fatto che il numero di occupazione di celle alle quali corrisponde un grande valore dell'energia è piccolo, come appare dalla [1.46], così che non è valida l'approssimazione di Stirling.

La [1.46] può essere generalizzata ai casi in cui i gradi di libertà per particella siano superiori a tre, ossia ai gas di molecole biatomiche e poliatomiche, nelle quali ai gradi di libertà traslazionali si aggiungono quelli rotazionali e vibrazionali.

1.3.3. Determinazione del parametro β

La funzione di distribuzione [1.25] ha validità generale, ossia non dipende dal sistema macroscopico al quale si intende applicarla. Per determinare il parametro β che la caratterizza conviene dunque scegliere un sistema semplice (il gas ideale), calcolare per via statistica una funzione termodinamica (la pressione) e confrontarla con la relazione macroscopica corrispondente (l'equazione di stato). Questa strada è stata seguita agli albori della teoria cinetica dei gas (1738) da Daniel Bernoulli (1700-1782). L'equazione di stato di un gas ideale dà la relazione fra pressione, volume e temperatura, per n grammomolecole:

$$[1.47] \qquad P = \frac{nRT}{V} = \frac{NkT}{V}$$

R è la costante dei gas ($R \approx 2$ cal/K $\approx 8,6$ J/K).

La pressione è dovuta agli urti delle molecole contro le pareti del recipiente, e può essere calcolata una volta nota la funzione di distribuzione. Per molecole monoatomiche l'energia cinetica è puramente traslazionale: $\epsilon(\mathbf{p}) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$; gli urti sono tanto numerosi e ravvicinati nel tempo che la pressione è praticamente costante. Per calcolare la pressione esercitata sulla parete perpendicolare alla direzione x interessa la distribuzione delle molecole con componente del momento p_x, che si ottiene dalla [1.46]; semplificando le integrazioni al numeratore e al denominatore si ha:

[1.48]
$$dN(p_x) = \int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} dp_y dp_z = = N \frac{e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x} = N \frac{e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x}{\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}}$$

L'integrale al denominatore si ottiene ricordando che $\int_0^\infty \exp(-ax^2)dx = (1/2)\,(\pi/a)^{1/2}$ (*Appendice A*).

Il numero di urti nel tempo Δt è uguale al numero di molecole in grado di raggiungere la parete; per molecole con componente v_x della velocità (verso la parete) il numero di quelle che urtano la superficie Δs nel tempo Δt è proporzionale al rapporto fra l'elemento di volume $\Delta s \cdot v_x \Delta t$ e il volume totale:

[1.49]
$$\Delta N(p_x; \Delta s, \Delta t) = dN(p_x)\Delta s \cdot v_x\, \Delta t / V$$

La pressione esercitata sulla parete ($P = F/\Delta s$) si ottiene dalla relazione della meccanica classica $\mathbf{F}\Delta t = \Delta\mathbf{p}$; nel caso considerato, $\Delta\mathbf{p}$ è la variazione della componente p_x del momento nell'urto elastico contro la parete, uguale a $2p_x = 2mv_x$; le altre componenti rimangono inalterate. L'interazione delle molecole con le pareti in realtà è un processo complicato e l'ipotesi di una riflessione elastica vale solo in media per un gran numero di collisioni. Indicando con $P(p_x)$ il contributo alla pressione delle molecole con componente p_x si ha:

[1.50]
$$P(p_x)dp_x = \frac{F(p_x)}{\Delta s} \Delta N(p_x) = = \frac{2p_x}{\Delta s \Delta t} \Delta N(p_x) = \frac{2p_x^2}{m} \frac{N}{V} \frac{e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x}{\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}}$$

Il contributo di tutte le molecole si ha integrando su p_x da zero all'infinito:

$$P = \frac{2N}{mV}\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}\int_0^\infty p_x^2\, e^{-\beta\frac{p_x^2}{2m}}dp_x \tag{1.51}$$

Ricordando (*Appendice A*) che $\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2}dx = (1/4)\,(\pi/a^3)^{1/2}$ si ottiene infine:

$$P = \frac{N}{V}\beta \tag{1.52}$$

L'integrazione è stata estesa da 0 a ∞, nonostante che valori estremamente grandi di p siano da escludere sia perché l'energia totale e il volume del gas sono finiti, sia perché la velocità non può superare quella della luce; l'errore tuttavia non è apprezzabile, perché la funzione integranda diminuisce rapidamente per p_x grande. Confrontando questo risultato con l'equazione di stato [1.47] si trova l'espressione esplicita $\beta = 1/kT$, già introdotta nella [1.27]; poiché la costante di Boltzmann k ha le dimensioni di un'energia divisa per una temperatura, β ha le dimensioni di un'energia, così che l'esponente nella distribuzione canonica è adimensionale. Il valore di k dipende dalla scelta della scala della temperatura.

1.3.4. Gas ideale in un campo esterno

Se sul gas ideale agiscono forze esterne la densità non è più uniforme, ma dipende dal potenziale esistente $U(x,y,z)$, che agisce allo stesso modo su ogni molecola; si può assumere che U non dipenda dall'orientazione delle molecole nello spazio, ma agisca solo sul baricentro. La distribuzione nello spazio delle molecole del gas si ottiene dalla [1.46], che in generale dipende dalle $2s$ coordinate canoniche che definiscono lo spazio μ, integrando sui momenti e su tutte le coordinate eccettuate quelle del baricentro:

$$f(x,y,z)dxdydz = \frac{e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}dxdydz}{\int e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}dxdydz} \tag{1.53}$$

Questo mostra che la densità è maggiore nelle regioni dello spazio dove l'energia potenziale è inferiore.

Nel caso particolare di un gas in un campo gravitazionale, nell'approssimazione $U(z) = mgz$ dove g è l'accelerazione di gravità, e trascurando la variazione di temperatura, si ha:

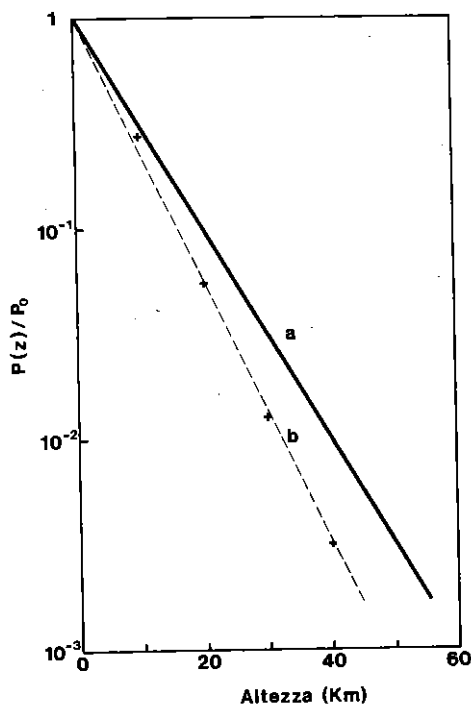
$$f(z)dz = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz} = \frac{mg}{kT}\,e^{-\frac{mgz}{kT}}\,dz \qquad [1.54]$$

$f(z)$ è proporzionale al numero di molecole per unità di volume (ossia alla densità) a un'altezza z:

$$n(z) = n_0(z = 0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \qquad [1.55]$$

dove $n_0(z = 0)$ è il valore al livello del mare. Passando alla pressione si ha infine la nota formula barometrica:

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \qquad [1.56]$$

FIGURA 1.1
Diminuzione della pressione con l'altezza sul livello del mare. a: valori teorici per un'atmosfera di azoto a 290 K; b: valori sperimentali

Per un gas di azoto (peso molecolare 28) alla temperatura di 300 K la variazione percentuale di pressione per metro è circa 10^{-4}. Nel caso dell'atmosfera terrestre l'accordo tra la [1.56] e i dati sperimentali è buono fino ad un'altezza di circa 10 chilometri (fig. 1.1); l'atmosfera infatti (indipendentemente dai fenomeni metereologici) non è un sistema isotermo, come qui si è assunto, e nemmeno può essere un sistema in equilibrio, a causa del fatto che la forza di attrazione diminuisce come l'inverso del quadrato della distanza dal centro della Terra; la densità deve allora essere diversa da zero per $z \to \infty$ e l'atmosfera si espande; la frazione di molecole che ha velocità superiore alla velocità di fuga gradualmente sfugge. Sulla Luna la velocità di fuga è di soli 2,3 km/s, e per questo sul nostro satellite non esiste un'atmosfera.

1.4
La distribuzione di Maxwell delle velocità

L'energia di un sistema classico è espressa come somma di energia cinetica e potenziale; la prima è una funzione quadratica degli impulsi delle particelle, la seconda è una funzione delle loro coordinate e dipende, da sistema a sistema, dal tipo di interazione fra le particelle:

$$H(q,p) \equiv E(q,p) = E_{cin}(p) + U(q) \tag{1.57}$$

Per un gas monoatomico è:

$$E_{cin}(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{1.58}$$

La funzione di distribuzione canonica [1.25] si può quindi scrivere come il prodotto di due funzioni una delle quali dipende solo dagli impulsi, l'altra solo dalle coordinate:

$$\begin{aligned} \rho(q,p) &= Ae^{-\beta E_{cin}(p)} e^{-\beta U(q)} = \\ &= ae^{-\beta E_{cin}(p)} be^{-\beta U(q)} = \rho(p)\rho(q) \end{aligned} \tag{1.59}$$

I coefficienti a e b si determinano ancora dalla condizione di normalizzazione e danno l'inverso della funzione di partizione per le p e per le q. La [1.59] dice che la distribuzione di probabilità per gli impulsi è indipendente da quella per le coordinate, quindi è indipendente dall'energia di interazione e dall'eventuale presenza di campi esterni. In assenza di

interazione $\exp[-\beta U(q)] = 1$ e il secondo fattore si riduce al coefficiente b che, a parte le correzioni quantistiche, è:

$$b = \left(\int_\Gamma dq\right)^{-1} = \left(\int dq_x dq_y dq_z\right)^{-N} = V^{-N} \qquad [1.60]$$

La distribuzione di probabilità per le componenti dell'impulso dell'atomo i-esimo si ottiene dalla [1.59] integrando rispetto alle q di tutti gli atomi e rispetto alle p di tutti gli atomi meno uno. Per la proprietà della funzione esponenziale e per la [1.58] il fattore di Boltzmann $\exp(-\beta E_{cin})$ si fattorizza in N termini, ognuno dei quali coinvolge l'impulso di una sola particella; l'integrale nello spazio Γ può allora essere fatto separatamente rispetto alle variabili delle singole particelle; semplificando gli integrali che così si ottengono al numeratore e al denominatore si ha:

$$\begin{aligned} &\rho(p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \\ &= \frac{\exp[-\beta(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)/2m]}{\int \exp[-\beta(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)/2m]dp_{ix}dp_{iy}dp_{iz}} = \\ &= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp[-\beta(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)/2m] = \\ &= (2\pi mkT)^{-3/2} \exp[-2p_i^2/2mkT] \end{aligned} \qquad [1.61]$$

Allo stesso risultato si giunge, in un gas poliatomico, integrando anche sulle coordinate canoniche relative ai gradi di libertà rotazionali e vibrazionali delle molecole: le p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} rappresentano allora le componenti dell'impulso del baricentro ed m è la massa della molecola.

Si è così riottenuta, in un caso più generale ($U(q) \neq 0$) la distribuzione di Maxwell-Boltzmann [1.46] che si scrive, ricordando che è $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, in funzione delle componenti della velocità (lasciando cadere l'indice i):

$$\begin{aligned} &\rho(p_x p_y p_z)dp_x dp_y dp_z = \rho(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \qquad [1.62]$$

Questa distribuzione è a sua volta il prodotto di tre fattori indipendenti:

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \ldots \qquad [1.63]$$

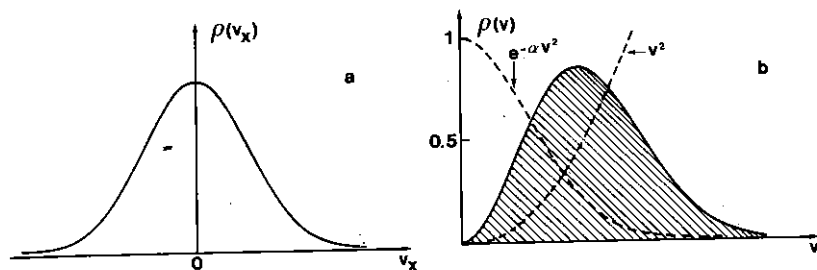
Passando dalle coordinate cartesiane a quelle sferiche, nello spazio delle velocità si ha:

$$\rho(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi dv \tag{1.64}$$

Infine, integrando sugli angoli ϑ e φ, si ottiene la distribuzione di Maxwell (1860) per la probabilità del valore assoluto della velocità delle molecole:

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{1.65}$$

FIGURA 1.2
Funzioni di distribuzione delle velocità molecolari in un gas secondo la statistica di Maxwell-Boltzmann. a: per una componente v_x; b: per il modulo v

Nella figura 1.2 sono mostrate le distribuzioni [1.63] e [1.65]. La prima corrisponde alla distribuzione gaussiana di una variabile casuale. La seconda mostra un massimo per valori di $v \neq 0$; a causa del fattore v^2 la $\rho(v)$ si annulla per $v = 0$, a causa dell'esponenziale tende a zero per $v \to \infty$.

1.4.1. Calcolo della velocità più probabile e dei valori medi

La posizione del massimo, ossia la velocità più probabile $\tilde{v}$, si calcola differenziando la ρ rispetto a v:

$$\tilde{v} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \tag{1.66}$$

Il massimo, e con esso tutta la curva, si sposta verso le maggiori velocità con l'aumentare della temperatura e con il diminuire della massa molecolare.

Consideriamo ad esempio un gas di molecole di azoto (N_2) alla temperatura ambiente ($T \sim 300$ K); la massa di una molecola è uguale al peso molecolare ($M = 28$) divisa per il numero di Avogadro ($N_0 = 6 \cdot 10^{23}$); dalla [1.66] si ottiene $\tilde{v} \approx 4,2 \cdot 10^4$ cm sec^{-1}, che è confrontabile con la velocità del suono nel gas; a 1.200 K la velocità più probabile raddoppia.

Il valore medio di una componente della velocità, o dell'impulso, è nullo per ragioni di simmetria. Diverso da zero è invece il valor medio del modulo di **v**; moltiplicando i possibili valori (v) per la probabilità che vengano assunti [1.65] e ricordando che $\int_0^\infty x^3 \exp(-ax^2)dx = (2a^2)^{-1}$, si ha :

$$[1.67] \qquad \overline{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

Il rapporto fra la velocità media e la velocità più probabile non dipende da T o dal tipo di gas ed è circa 1,13.

Analogamente si ha, per i valori quadratici medi:

$$[1.68] \qquad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x = \frac{kT}{m}, \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

e per lo scarto quadratico medio, o dispersione della velocità:

$$[1.69] \qquad \overline{(\Delta v)^2} \equiv \overline{(v - \overline{v})^2} = \overline{v^2} - \overline{v}^2 = \frac{kT}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right)$$

L'energia cinetica media infine risulta essere proporzionale alla temperatura del gas:

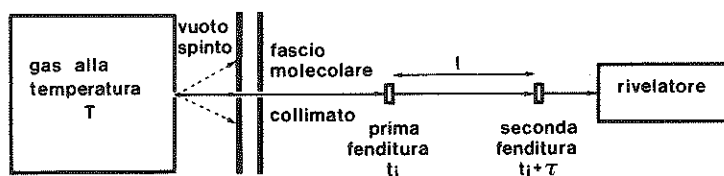
$$[1.70] \qquad \overline{\epsilon} = \frac{m}{2}\left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\right) = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

un risultato importante, che si otterrà in seguito come caso particolare del teorema di equipartizione dell'energia: la temperatura termodinamica è dunque proporzionale all'energia cinetica media del baricentro delle molecole di un gas; è necessario specificare che si tratta dell'energia di traslazione perché una molecola poliatomica ha anche altri tipi di energia cinetica, di rotazione e di vibrazione; l'energia totale è equamente ripartita fra i vari tipi di moto. L'energia media dovuta ai

moti di traslazione in un gas di N particelle è data da $N\bar{\epsilon} = (3/2)NkT$; nel gas ideale monoatomico questa è l'energia interna U del sistema.

1.4.2. Verifiche sperimentali

Fasci molecolari. La prima misura delle velocità molecolari fu fatta nel 1920 da Otto Stern (1888-1969), che perfezionò la tecnica dei fasci atomici termici, realizzata per la prima volta da L. Dunoyer (1911) e in seguito (1929) da J. Lammert, grazie ad un selettore meccanico di velocità più accurato.

FIGURA 1.3
Schema di misura della distribuzione della velocità in un fascio molecolare termico

Il gas, contenuto in un recipiente mantenuto ad una temperatura T, fuoriesce attraverso un foro sufficientemente piccolo, così che le perdite non alterino apprezzabilmente le condizioni di equilibrio del gas e che in prossimità del foro si possano trascurare gli urti fra le molecole. All'esterno si realizzano condizioni di vuoto dinamico sufficientemente spinte, in modo da evitare che le collisioni delle molecole che fuoriescono con quelle del gas residuo influiscano sulle distribuzioni delle velocità; apposite fenditure collimano il fascio molecolare, nel quale le molecole si muovono di moto rettilineo uniforme, con una distribuzione di probabilità che rispecchia quella nel recipiente (fig. 1.3). Sul cammino del fascio sono poste, ad una distanza l, due fenditure che si aprono per un breve intervallo di tempo, la prima al tempo t_i, la seconda al tempo $t_i + \tau$, così che le sole molecole che escono dalla seconda fenditura sono quelle con velocità prossima a l/τ. Un rivelatore a valle misura l'intensità delle molecole in arrivo; variando τ si ottiene la distribuzione dell'intensità delle molecole del fascio, in funzione di v. Bisogna notare che il fascio non ha la stessa distribuzione che si ha nel recipiente, perché il numero delle molecole con velocità fra v

e $v + dv$ che attraversano il foro nell'unità di tempo è proporzionale alla velocità delle molecole stesse, oltre che alla probabilità $\rho(v)\, dv$; l'intensità prevista al rivelatore è dunque:

$$I(v)dv = Av\rho(v)dv = A'v^3 \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) dv \qquad [1.71]$$

Esperienze di questo tipo hanno confermato la validità della distribuzione di Maxwell.

La tecnica dei fasci atomici o molecolari ha avuto e ha tuttora molte applicazioni importanti. Nel 1921 Otto Stern e Walter Gerlach realizzarono l'esperimento di deflessione di un fascio di atomi d'argento in un gradiente trasversale di un campo magnetico, che portò alla scoperta della quantizzazione spaziale dello spin e dell'associato momento magnetico dell'elettrone. Lo stesso Stern nel 1929 ottenne la diffrazione di un fascio atomico di elio da una superficie cristallina di LiF, dimostrando la validità della relazione di De Broglie fra lunghezza d'onda e momento ($\lambda = h/p$). Quasi dieci anni più tardi Isidor Rabi ottenne le prime misure sui momenti magnetici dei nuclei in un fascio di molecole di KCl, introducendo la tecnica delle risonanza magnetica nucleare (NMR), e nel 1947 usando la stessa tecnica W. Lamb e R. C. Retherford realizzano su un fascio di idrogeno atomico la famosa esperienza sulla riga H_α (*Lamb shift*).

Oggi fasci atomici e molecolari, ottenuti con metodi più efficienti, e grazie allo sviluppo di rivelatori molto sensibili e di vuoti spinti, sono impiegati per lo studio delle proprietà delle superfici e dei potenziali atomici e molecolari, facendo interagire fasci incrociati.

Effetto Doppler. Gli atomi *fermi*, quando decadono spontaneamente da uno stato eccitato allo stato fondamentale, emettono radiazione elettromagnetica di frequenza ν_0 abbastanza ben definita (riga spettrale), nella zona dello spettro infrarosso, visibile o ultravioletto; per il principio di indeterminazione le righe spettrali non sono rigorosamente monocromatiche, ossia infinitamente sottili, ma mostrano una semilarghezza che per le transizioni tipiche è dell'ordine di $5 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1}, o $6 \cdot 10^{-8}$ eV (larghezza intrinseca). Quando l'emissione ha luogo da parte degli atomi o delle molecole di un gas, alla larghezza intrinseca si sovrappone un allargamento più rilevante dovuto all'effetto Doppler causato dall'agitazione termica.

È noto infatti che quando una sorgente di radiazioni elettromagnetiche di lunghezza d'onda λ_0 si muove con componente x della

velocità v_x rispetto all'osservatore (assumiamo $v_x > 0$ nel caso di allontanamento), a questi arriva una radiazione di lunghezza d'onda:

$$\lambda(v_x) \approx \lambda_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \quad [1.72]$$

dove c è la velocità della luce e $\lambda\nu = c$.

Le particelle del gas si muovono con una distribuzione di velocità data dalla [1.46] o dalla [1.63], di conseguenza un osservatore fermo registra una riga allargata a causa della distribuzione degli spostamenti Doppler dovuti alle particelle con diverse componenti v_x; il profilo della riga rispecchia dunque la distribuzione di Maxwell delle velocità atomiche o molecolari e può essere facilmente ricavato.

L'intensità $I(\lambda)$ della radiazione osservata è proporzionale al numero di particelle che si muovono con componente $v_x = c[\lambda(v_x) - \lambda_0]/\lambda_0 = c\Delta\lambda/\lambda_0$:

$$\begin{aligned} I(\lambda(v_x)) &\propto \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{\Delta\lambda^2}{2\left[\lambda_0\left(\frac{kT}{mc^2}\right)^{1/2}\right]^2}\right\} \end{aligned} \quad [1.73]$$

L'emissione spettrale allargata per effetto Doppler ha quindi la forma di una gaussiana con semilarghezza $\lambda_0(kT/mc^2)^{1/2}$, che dipende dalla radice quadrata della temperatura. Le prime misure accurate furono eseguite nel 1892 da Albert Abraham Michelson (1852-1931) e confermarono questa dipendenza. In un gas di elio alla temperatura ambiente $\Delta\lambda/\lambda$ è circa 10^{-5}. Righe spettrali molto più strette si osservano su atomi di un fascio atomico in direzioni perpendicolari al fascio stesso, perché la velocità degli atomi è nulla nella direzione dell'osservatore.

Inversamente la misura dell'allargamento Doppler può essere sfruttata per determinare la temperatura di un gas; così è stata determinata la temperatura sulla superficie stellare e quella delle molecole nello spazio interstellare. La corona solare, ad esempio, è formata da gas caldi e fortemente ionizzati; fra le righe spettrali emesse si osserva una radiazione rossa di lunghezza d'onda centrata intorno ai 6.374 Å, dovuta al ferro (m = 56 unità atomiche) che ha perso elettroni; la semilarghezza misurata ($\Delta\lambda$ = 0,53 Å) porta alla conclusione che la temperatura della corona solare è di circa due milioni di gradi.

Alcuni valori numerici. Alla temperatura ambiente (T = 300 K $\approx$ 27°C) l'energia cinetica media di traslazione di una molecola ($3kT/2$) ha il valore di $6{,}2 \cdot 10^{-21}$J = 0,039 eV.

La radice della velocità quadratica media $(\overline{v^2})^{1/2}$ di una molecola di ossigeno, nelle stesse condizioni, è 483 m/s, leggermente superiore alla velocità del suono nell'aria (347 m/s). Nel caso dell'idrogeno, poiché la massa molecolare è un sedicesimo di quella dell'O_2, $(\overline{v^2})^{1/2}$ è quattro volte quella dell'ossigeno, ossia circa 1,93 km/s. Questo valore è circa un sesto della velocità di fuga alla superficie della Terra, $(2gR)^{1/2}$ = 11,2 km/s, dove R è il raggio terrestre medio e g l'accelerazione di gravità; poiché una frazione apprezzabile delle molecole ha velocità superiori alla velocità media, è comprensibile che l'idrogeno, come l'elio, sfugga facilmente dall'atmosfera terrestre; le perdite dei gas più pesanti dell'atmosfera (N_2, O_2) sono invece modeste.

1.5
Espressione statistica delle funzioni di stato termodinamiche

Le funzioni statistiche trovate nei paragrafi precedenti, il peso statistico $\Delta\Gamma$, la funzione di partizione Z e la funzione di distribuzione ρ consentono di esprimere le variabili termodinamiche. Vediamo le espressioni per l'energia interna U, l'entropia S e l'energia libera di Helmholtz F.

1.5.1. Energia interna e calore specifico

L'energia interna U di un sistema macroscopico in equilibrio termico coll'ambiente alla temperatura T è semplicemente il valore medio di $E(q,p)$; assumendo che il sistema non scambi materia, la media [1.30] si calcola per mezzo della funzione di distribuzione canonica [1.28]:

$$U(T) = \overline{E(q,p)} = \int_\Gamma E(q,p)\rho(q,p)dqdp = \\ = \frac{\int_\Gamma E(q,p)e^{-\beta E(q,p)}dqdp}{\int_\Gamma e^{-\beta E(q,p)}dqdp} \qquad [1.74]$$

il fattore correttivo $(h^{sN}N!)^{-1}$ è stato omesso perché compare sia al numeratore che al denominatore.

$\overline{E}$ può essere espressa direttamente tramite la funzione di partizione Z, osservando che il numeratore nella [1.74] è uguale alla derivata del denominatore rispetto a β cambiato di segno:

$$\overline{E} = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z \qquad [1.75]$$

dove si è tenuto conto che, poiché $\beta = 1/kT$, si può scrivere:

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{dT}{d\beta}\frac{\partial}{\partial T} = (-kT^2)\frac{\partial}{\partial T} \qquad [1.76]$$

Nel caso classico, come si è visto, in generale l'energia è la somma di un termine potenziale che dipende solo dalle q e di un termine cinetico che dipende solo dalle p [1.57]:

$$\overline{E} = \frac{\int_\Gamma [E(p) + U(q)] e^{-\beta E(p)} e^{-\beta U(q)} dq dp}{\int_\Gamma e^{-\beta E(p)} e^{-\beta U(q)} dq dp} = \overline{E(p)} + \overline{U(q)} \qquad [1.77]$$

dunque l'energia media è la somma dell'energia cinetica media più l'energia potenziale media.

L'energia interna non è una variabile che si misura direttamente; la variazione dU nella transizione da uno stato iniziale ad uno stato finale si ottiene dal primo principio, una volta note dQ e dW, il calore fornito e il lavoro compiuto sul sistema. Il calore specifico o la capacità termica a volume costante ($dW = 0$) è il parametro direttamente correlato all'energia interna:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{d\beta}{dT}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}\right)_V = k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z \qquad [1.78]$$

Ricordiamo che Q non è una funzione di stato e dQ non è un differenziale esatto. Il calore specifico è riferito ad un grammo della sostanza considerata, o ad una grammomolecola (calore specifico molare), ed è direttamente misurabile. Storicamente lo studio dei calori specifici ha fornito un'importante conferma della validità della M.S. ed ha portato ad individuare i limiti dell'approccio classico.

1.5.2. Entropia

La termodinamica definisce, attraverso i suoi principi, l'entropia S, una funzione di stato estensiva. Nel secolo scorso (1877) Boltzmann diede dell'entropia una interpretazione probabilistica, collegandola al peso termodinamico W, ossia al numero dei possibili microstati compatibili con un dato macrostato del sistema; Max Planck (1858-1947) formulò esplicitamente la relazione nella forma oggi nota nel 1906:

$$S = k \ln W = k \ln \Delta\Gamma \qquad [1.79]$$

In seguito Einstein usò la formula invertita:

$$W = e^{S/k} \tag{1.80}$$

per esprimere la funzione statistica W in funzione della variabile termodinamica S.

Si è scritto il peso statistico $\Delta\Gamma$ definito nel par. 1.2.7, in accordo con le notazioni qui usate; nella M.S. classica $\Delta\Gamma$, il volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema, ha le dimensioni di un'*azione* elevata a sN, mentre con le correzioni quantistiche diventa adimensionale. L'entropia di un sistema è sempre positiva ($\Delta\Gamma \geq 1$) ed è tanto maggiore quanto più grande è il numero di microstati ai quali lo stato macroscopico può corrispondere, ossia quanto più il sistema è *disordinato*.

La definizione data da Boltzmann è giustificata dal fatto che, sotto ipotesi molto generali, l'entropia statistica [1.79] gode delle proprietà dell'entropia termodinamica.

Planck mostrò che la forma logaritmica è necessaria per garantire che S sia una variabile estensiva, ossia che se un sistema è costituito da due sottosistemi, ancora macroscopici, le cui entropie sono S_1 ed S_2, allora l'entropia dell'intero sistema è $S = S_1 + S_2$. Ciò scende dal fatto che, purché l'interazione fra i sottosistemi sia trascurabile, ogni microstato del sistema si ottiene associando ad uno qualsiasi dei microstati del sistema "1" tutti i possibili microstati del sistema "2" (probabilità composta):

$$\begin{gathered} \Delta\Gamma(E, V, N) = \Delta\Gamma_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Delta\Gamma_2(E_2, V_2, N_2) \\ E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2 \\ S = k \ln \Delta\Gamma = k \ln \Delta\Gamma_1 + k \ln \Delta\Gamma_2 = S_1 + S_2 \end{gathered} \tag{1.81}$$

Secondo Rudolf Clausius (1822-1888) l'entropia di un sistema isolato cresce mentre il sistema passa, con un processo irreversibile, da uno stato di non-equilibrio allo stato di equilibrio termodinamico: $\Delta S \geq 0$; nello stato di equilibrio S assume il valore massimo, che dipende dall'energia totale (secondo principio della termodinamica). Nella formulazione di Boltzmann ciò significa che lo stato di equilibrio corrisponde, dal punto di vista microscopico, alla distribuzione più probabile, ossia alla situazione in cui è massimo il numero di microstati. Se si parte da uno stato iniziale lontano dall'equilibrio, tale per cui S e $\Delta\Gamma$ non hanno il valore massimo possibile, le interazioni fra le particelle fanno evolvere il sistema verso stati ai quali corrispondono valori di $\Delta\Gamma$ via via maggiori (compatibilmente col vincolo che

l'energia totale si conservi), ossia l'entropia cresce; il processo è irreversibile, perché è trascurabile l'eventualità che il sistema passi da uno stato più probabile ad uno stato meno probabile. Si raggiunge l'equilibrio quando $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_{max}$ e $S = S_{max}$.

Ricordiamo che questa descrizione dell'evoluzione temporale di un sistema fisico macroscopico ha un significato statistico: un'evoluzione che allontani il sistema dallo stato di equilibrio non è impossibile, infatti le equazioni del moto sono invarianti per $t \to -t$; essa è solo altamente improbabile in un sistema formato da molte particelle, al punto da non essere mai osservata in natura, se non per scarti modesti e per intervalli di tempo piccoli (fluttuazioni). Dal punto di vista della termodinamica, al contrario, i processi di avvicinamento allo stato di equilibrio sono irreversibili per definizione.

Vediamo un esempio semplice. Consideriamo un gas di N particelle in un volume V. Il peso statistico [1.35] è proporzionale al numero di microstati $\Gamma(E, V, N)$ espresso dalla [1.8], quindi, integrando sulle coordinate di posizione, risulta proporzionale a V^N (par. 1.7.1); l'entropia contiene il termine additivo $kN \ln V$. Pratichiamo ora un foro in una parete del recipiente e lasciamo diffondere il gas in un recipiente più grande, e sia $V' = \alpha V > V$ il volume complessivo occupato uniformemente nello stato finale di equilibrio; l'energia totale non cambia, poiché il gas è ideale, di conseguenza il nuovo peso statistico è proporzionale a V'^N, con lo stesso coefficiente di proporzionalità:

$$\frac{\Gamma(E, V', N)}{\Gamma'(E, V, N)} = \frac{V^N}{V'^N} \tag{1.82}$$

La variazione di entropia è allora:

$$\Delta S = S' - S = kN \ln V' - kN \ln V = kN \ln \left(\frac{V'}{V}\right) \tag{1.83}$$

in accordo con la termodinamica.

L'entropia termodinamica, attraverso il secondo principio, è definita a meno di una costante additiva arbitraria. Nel 1905 Walter Nernst (1864-1941) formulò quello che in seguito prese il nome di *terzo principio*, che può essere così espresso: in una sostanza pura per T che tende a zero S tende ad un valore S_0 indipendente da ogni altro parametro da cui l'entropia può dipendere (pressione, stato di aggregazione); si può assumere $S_0 = 0$. Dal punto di vista della meccanica statistica ciò equivale a porre $\ln \Delta\Gamma = 0$, ossia $\Delta\Gamma$ uguale a 1 allo zero assoluto: per $T \to 0$ K al macrostato di qualunque sistema corrisponde un solo

microstato. Ricordiamo che lo stato di equilibrio di ogni sistema macroscopico, eccettuato l'elio, se la temperatura è sufficientemente bassa, è lo stato solido cristallino ordinato.

Una delle conseguenze termodinamiche del terzo principio è che il calore specifico deve tendere a zero per $T \to 0$ K. Per trasformazioni a volume costante in cui si abbia solo scambio di calore si ha infatti $S(T) = \int_0^T dQ/T' = \int_0^T (C_V/T')dT'$, ma perché l'integrale tenda a zero al diminuire della temperatura deve tendere a zero C_V. Questa condizione è in accordo con i risultati sperimentali, ma in contrasto con la meccanica statistica classica.

L'interpretazione statistica del terzo principio trova la sua sede appropriata nell'ambito della meccanica quantistica: allo zero assoluto ogni sistema occupa il livello di energia più basso; se lo stato corrispondente è non degenere si ha un solo microstato, ossia $\Delta\Gamma$ è rigorosamente uno; spesso si ha una piccola degenerazione, che può essere trascurata.

In seguito trattando casi specifici si potrà verificare che l'interpretazione statistica dell'entropia garantisce il terzo principio della termodinamica.

In alcuni casi tuttavia, ad esempio nei solidi in cui i nuclei hanno uno spin diverso da zero, anche per $T = 0$ K esiste una degenerazione apprezzabile, dovuta alle possibili ed equivalenti orientazioni dello spin, di conseguenza il terzo principio non è rigorosamente valido; si può convenire allora di calcolare l'entropia a partire dal valore che le compete se si tiene conto anche del contributo degli spin nucleari, oppure assumere che la debole interazione fra i momenti magnetici dei nuclei tolga la degenerazione. In ogni caso questo non ha importanza nella termodinamica (par. 1.6.2).

Entropia e temperatura. Consideriamo ancora un sistema isolato formato da due sottosistemi in equilibrio ($T_1 = T_2$) e consideriamo trascurabile l'energia di interazione. Per il secondo principio l'entropia del sistema complessivo, quindi anche $\Delta\Gamma$, presenta un massimo; si può dunque scrivere, ricordando l'espressione [1.81]:

$$[1.84] \qquad d\Delta\Gamma = \left(\frac{\partial\Gamma_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} \Delta\Gamma_2 dE_1 + \left(\frac{\partial\Gamma_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \Delta\Gamma_1 dE_2 = 0$$

Poiché $E = E_1 + E_2$ si ha $dE_1 = -dE_2$ e dividendo per $\Delta\Gamma_1\Delta\Gamma_2$ si ottiene:

$$[1.85] \qquad \frac{1}{\Delta\Gamma_1}\frac{\partial\Gamma_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln\Gamma_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Delta\Gamma_2}\frac{\partial\Gamma_2}{\partial E_2} = \frac{\partial \ln\Gamma_2}{\partial E_2}$$

Si può dunque concludere che la grandezza $(\partial S/\partial E)$ è uniforme in un sistema in equilibrio, proprio come la temperatura termodinamica. Una delle relazioni di Maxwell della termodinamica esprime questa relazione nella forma:

[1.86] $$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$$

La costante di Boltzmann che compare nella [1.79] fa sì che la temperatura sia misurata in gradi Kelvin.

Un'altra relazione termodinamica spesso utilizzata è la seguente:

[1.87] $$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$$

Limite termodinamico. Come si è detto, la meccanica statistica si applica a sistemi costituiti da un numero N grande di particelle. Generalmente i valori possibili dell'energia del sistema non hanno un limite superiore e la densità degli stati corrispondenti a uno stesso valore di E cresce rapidamente al crescere di E (vedremo che nel caso del gas ideale essa è proporzionale a $E^{3N/2}$); sistemi con queste proprietà sono detti *normali*. Si può dimostrare che, al crescere di N, mantenendo costante la densità media N/V, l'integrale di fase [1.8], il peso statistico [1.35] e la densità degli stati stati [1.9] differiscono per quantità che possono essere trascurate. Sono allora equivalenti le espressioni dell'entropia seguenti:

[1.88] $$S = k\ln\Gamma(E) = k\ln\Delta\Gamma(E) = k\ln\left(\frac{d\Gamma}{dE}\right)_E$$

Il limite $N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V = \text{cost}$ è già stato indicato come il *limite termodinamico*; esso consente di definire, per una grandezza estensiva $\overline{A}$, il valore medio per particella, che è indipendente da N.

In alcune situazioni non è interessante calcolare l'entropia complessiva di un sistema, ma solo il contributo dovuto ad un tipo di disordine specifico, ad esempio quello dovuto ad imperfezioni in un reticolo cristallino ideale; allora non è necessario il calcolo del peso statistico complessivo e si può ricorrere, per conoscere il numero di microstati, al calcolo combinatorio (parr. 1.7.3 e 1.7.4).

1.5.3. Energia libera

La condizione di equilibrio per un sistema in cui siano costanti la temperatura e il volume richiede che sia minima l'energia libera (di

Helmholtz):

$$F = U - TS \tag{1.89}$$

La derivazione dell'espressione statistica dell'energia libera mostra che F è strettamente associata alla funzione di partizione canonica Z. Dalle [1.79], [1.32], [1.36] e [1.28] si ha, ricordando che $E_{prob} \cong \overline{E}$:

$$\begin{gathered} \rho\,(E_{prob})\Delta\Gamma \cong \rho(\overline{E})\Delta\Gamma = 1 \\ S = k \ln \Delta\Gamma = -k \ln \rho(\overline{E}) = -k \ln\Big(\frac{e^{-\overline{E}/kT}}{Z}\Big) = \frac{\overline{E}}{T} + k \ln Z \end{gathered} \tag{1.90}$$

moltiplicando ambo i membri per T e confrontando il risultato con la [1.89] si ha infine:

$$F = -kT \ln Z \tag{1.91}$$

Si può verificare, come si è fatto per l'entropia assumendo che il sistema sia composto da due sottosistemi debolmente accoppiati, che F è, come deve essere, una funzione termodinamica estensiva.

Questa relazione è di importanza fondamentale nella M.S.; essa permette in linea di principio di calcolare le funzioni termodinamiche di un sistema qualsiasi, una volta nota l'espressione $E(q,p)$ dell'energia e la densità degli stati. La funzione di distribuzione canonica può essere scritta nella forma:

$$\rho = \frac{e^{-\beta E}}{Z} = e^{\beta(F-E)} \tag{1.92}$$

Dalle [1.75] e [1.91] si ottiene:

$$S = (U - F)/T = k \frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z) \tag{1.93}$$

che collega direttamente anche l'entropia alla funzione di partizione; ritroviamo così la nota relazione termodinamica:

$$S = -\Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_V \tag{1.94}$$

Anche dall'espressione statistica [1.57] per l'energia interna, tenendo conto della [1.91], si ritrova la relazione termodinamica fra U ed F:

$$U \equiv \overline{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial(\frac{F}{T})}{\partial T} \tag{1.95}$$

La funzione di partizione è dunque alla base delle applicazioni termodinamiche nel caso dei sistemi rappresentati dalla distribuzione canonica, così come il peso statistico è il punto di partenza per sistemi rappresentati dalla distribuzione microcanonica. Come si è detto, i calcoli espliciti delle funzioni termodinamiche sono estremamente complessi per la maggior parte dei sistemi reali nei quali a causa dell'interazione fra le particelle la hamiltoniana ha un'espressione complicata.

1.6
Applicazioni della distribuzione canonica

La distribuzione canonica, o di Gibbs, è quella più frequentemente usata nelle applicazioni della meccanica statistica. Le relazioni fondamentali sono la [1.28] che dà la funzione di distribuzione, la [1.30] per il calcolo dei valori medi e delle fluttuazioni, e la [1.91] che lega l'energia libera di Helmholtz alla funzione di partizione [1.29]. Per ragioni di semplicità ci limitiamo qui a considerare le applicazioni ai sistemi ideali; il confronto con i dati sperimentali indica i limiti di validità della M.S. classica.

In generale si può notare che mentre l'energia interna U non dipende dal lato minimo della cella di volume h^{sN} nello spazio delle fasi (introdotto nel par. 1.2.2), ne dipendono l'entropia S, l'energia libera F e altri potenziali termodinamici; vedremo in seguito i risultati in alcuni casi specifici.

1.6.1. Legge di equipartizione dell'energia

La legge dice che se una variabile canonica, q_i o p_i, contribuisce all'energia totale di un sistema tramite un termine quadratico additivo, allora l'energia media alla temperatura T per quella variabile è $kT/2$.

Supponiamo dunque che sia:

$$E(q,p) = E_0 + a_i q_i^2 \tag{1.96}$$

dove E_0 e a_i possono dipendere in un modo qualsiasi da tutte le altre variabili canoniche, ma non dalla q_i; allora si può scrivere, per la distribuzione canonica:

$$\overline{E(q,p)} = \int_\Gamma (E_0 + a_i q_i^2)\rho(q,p)dqdp = \overline{E}_0 + \overline{E(q_i)} \tag{1.97}$$

dove:

$$\overline{E(q_i)} = \frac{\int_\Gamma a_i q_i^2 e^{-\beta(E_0+a_i q_i^2)} dq dp}{\int_\Gamma e^{-\beta(E_0+a_i q_i^2)} dq dp} =$$

[1.98]
$$= \frac{\int e^{-\beta E_0}[\int a_i q_i^2 e^{-\beta a_i q_i^2} dq_i] dq_{j\neq i} dp}{\int e^{-\beta E_0}[\int e^{-\beta a_i q_i^2} dq_i] dq_{j\neq i} dp} =$$

$$= \frac{\int e^{-\beta E_0}[a_i \cdot \frac{1}{2} (\frac{\pi}{\beta^3 a_i^3})^{1/2}] dq_{j\neq i} dp}{\int e^{-\beta E_0}[(\frac{\pi}{\beta a_i})^{1/2}] dq_{j\neq i} dp} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}$$

$dq_{j\neq i}$ indica l'integrazione su tutte le variabili q esclusa la i-esima; gli integrali su q_i in parentesi quadra sono gli integrali gaussiani riportati nell'*Appendice A*; gli altri integrali nell'ultima espressione si elidono. Naturalmente la derivazione vale anche se consideriamo nella [1.96] una p_i anziché una q_i.

Generalizzando, si ha che se la hamiltoniana totale è la somma di n termini quadratici diagonali nelle coordinate canoniche, nel modo sopra specificato, l'energia media è:

[1.99]
$$\overline{E} = n \cdot \frac{kT}{2}$$

Il contributo all'energia interna di ogni coordinata canonica è dunque indipendente dalle caratteristiche del grado di libertà (traslazionale, rotazionale o vibrazionale).

Questo risultato è importante perché in alcuni casi fisicamente significativi la hamiltoniana ha proprio la forma richiesta per la validità della legge di equipartizione. L'energia cinetica è rigorosamente una forma quadratica diagonale nelle p_i; l'energia potenziale di un solido, nell'approssimazione armonica, è anch'essa una forma quadratica nelle q_i, e può essere diagonalizzata per mezzo di una trasformazione lineare nelle coordinate, così che è valida anche per le q_i la legge di equipartizione.

Un corollario importante, perché consente il confronto diretto con i dati sperimentali, è che il calore specifico non dipende dalla temperatura:

[1.100]
$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{nk}{2}$$

consideriamo in genere una mole di materia, così che C_V è il calore specifico molare, e non la capacità termica del sistema. La misura dei

calori specifici è il test più diretto della validità della legge di equipartizione e della meccanica classica, sulla quale tale legge si basa saldamente; le deviazioni rispetto alle previsioni storicamente hanno fornito una delle prime indicazioni dei limiti della validità della meccanica classica.

Il confronto con i dati sperimentali mostra che ogni modo traslazionale (ossia ogni termine $p_i^2/2m$ della hamiltoniana, dove p_i è una componente del momento del baricentro di una particella) contribuisce con un termine uguale a $kT/2$ all'energia media del sistema e con un termine $k/2$ al calore specifico, in accordo con la legge di equipartizione; per i modi rotazionali, nel caso di molecole poliatomiche, l'accordo vale con poche eccezioni a temperature basse. Per le vibrazioni classicamente si dovrebbe avere un contributo kT per ogni modo, metà dovuto all'energia cinetica, metà all'energia potenziale; i dati sperimentali mostrano che ciò vale solo per temperature relativamente elevate. La spiegazione dei limiti dei risultati ottenuti dalla M.S. classica si ha nel quadro della meccanica quantistica, in base alla quale si ottiene che l'energia che compete ai moti rotazionali e vibrazionali non è un parametro che varia con continuità, come previsto dalla meccanica classica, ma può assumere solo valori discreti (livelli energetici, o autovalori dell'energia). Trattando i sistemi quantistici si potrà dare un significato quantitativo ai termini qualitativi sopra usati per gli intervalli di temperatura di validità delle previsioni della M.S. classica (parr. 1.6.3 e 3.9.1).

1.6.2. Gas ideale monoatomico

Energia media e calore specifico. Di questo sistema si è trattato nei paragrafi precedenti con metodi elementari. La hamiltoniana del sistema è della forma che consente l'applicazione della legge di equipartizione e contiene, per un gas di N particelle, $3N$ termini del tipo $p_i^2/2m$; di conseguenza l'energia media è $(3/2)NkT$ e il calore specifico molare a volume costante è $(3/2)N_0\,k = (3/2)R \approx 2,97$ cal/mol $\cdot$ K; $N_0 \approx 6 \cdot 10^{23}$ è il numero di Avogadro ossia il numero di molecole per mole. Il calore specifico molare a pressione costante è $(5/2)R$, poiché in un gas ideale vale la relazione termodinamica $C_P - C_V = R$. In un gas a bassa densità una misura diretta di C_V o di C_P è difficile a causa della bassa capacità termica del campione rispetto a quella dell'intero apparato sperimentale; è più conveniente misurare il rapporto $\gamma = C_P/C_V$ (connesso con la velocità del suono), quindi risalire a C_V e a C_P tramite le due relazioni precedenti.

La previsione teorica è confermata sperimentalmente nel caso di gas monoatomici a bassa densità, così che nella hamiltoniana sia trascurabile il contributo dell'energia potenziale, e costituisce una buona prova della validità della M.S. classica. Ciò significa che l'energia di un gas monoatomico non risente né della quantizzazione dell'energia, né della degenerazione dovuta all'indistinguibilità (par. 1.10). Infatti, se si calcolano i livelli di energia nello schema della meccanica quantistica (par. 1.8.2), si trova che la loro distribuzione è ben approssimata dalla distribuzione continua classica. Ad esempio se consideriamo un gas formato da atomi di He_4 non interagenti in un volume di un centimetro cubo ($N/V \approx 10^{19}$ cm^{-3}), si trova che quantisticamente la separazione media fra due livelli successivi è dell'ordine di 10^{-30} erg, ossia di 10^{-18} eV, una quantità veramente piccola, equivalente all'energia termica media per particella alla temperatura di 10^{-22} K; di conseguenza a temperature poco al di sopra di 0 K il numero medio di particelle che occupano uno stato quantistico è $\ll 1$, e questa, come si vedrà in seguito, è la condizione limite per la validità della statistica classica, perché le particelle, ancorché identiche, possono essere considerate distinguibili (par. 1.10.3).

Altre funzioni termodinamiche. La funzione di partizione si ottiene facilmente integrando la [1.29]:

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_\Gamma e^{-\frac{E(q,p)}{kT}} dq dp = \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \exp\Big(-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\Big) dp = \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \Big[\int \exp\Big(-\frac{p_i^2}{2mkT}\Big) dp_i\Big]^{3N} = \\
&= \frac{1}{N!} \Big[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\Big]^N \equiv \frac{1}{N!} z^N
\end{aligned} \tag{1.101}
$$

dove l'espressione in parentesi è la funzione di partizione per particella.

L'energia libera è allora:

$$
\begin{aligned}
F &= -kT \ln Z \approx \\
&\approx N \Big[-kT\Big(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3}\Big)\Big]
\end{aligned} \tag{1.102}
$$

dove si è fatto uso dell'approssimazione di Stirling e della relazione $\ln e = 1$; il termine in parentesi quadra è l'*energia libera per parti-*

cella $f = F/N$. Dalla relazione termodinamica $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ si ottiene facilmente l'equazione di stato.

L'entropia si ottiene dalle [1.89] e [1.99], o dalla relazione termodinamica fra S e F

$$S = \frac{U-F}{T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \tag{1.103}$$
$$= Nk\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N} + \ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}e^{3/2}}{h^3}\right]$$

Il termine in parentesi moltiplicato per k è l'*entropia per particella* $s = S/N = -f/T + 3/2$.

È evidente che l'entropia così calcolata, come pure il calore specifico, contraddicono il terzo principio; dalla [1.103] si ha infatti che $S \to -\infty$ quando $T \to 0$. Come si è detto il problema va correttamente affrontato nel quadro della meccanica quantistica. L'assenza di contrasto con i dati sperimentali è dovuta al fatto che le esperienze sui gas possono essere realizzate solo a temperature lontane da 0 K; infatti tutti i gas condensano e quindi solidificano al diminuire di T, e alle basse temperature la tensione di vapore di un liquido e di un solido è così piccola che la fase gassosa è praticamente assente.

Influenza della struttura elettronica e dei momenti angolari. Nei calcoli precedenti si è presa in considerazione solo l'energia di traslazione degli atomi del gas, assumendo non solo che, a causa della bassa densità, l'energia di interazione sia trascurabile, ma anche che siano assenti altri gradi di libertà interni. In realtà un atomo è una struttura complessa e va considerata la possibilità che gli elettroni e il nucleo che lo costituiscono influiscano sulle proprietà statistiche del gas; assumiamo qui che i nuclei siano semplicemente particelle caratterizzate da uno spin (oltre che da carica e massa), ma per il resto privi di struttura; poiché il raggio nucleare è $\approx 10^{-5} \div 10^{-4}$ Å il momento di inerzia è piccolo.

Nella hamiltoniana completa il moto del baricentro è disaccoppiato dagli altri gradi di libertà interni, connessi con gli stati degli elettroni e dei nuclei; di conseguenza la funzione di partizione è espressa dal prodotto di un fattore traslazionale e di un fattore, indipendente dal primo, che riguarda i gradi di libertà interni. Bisognerebbe considerare anche l'energia cinetica di rotazione, ma si può dimostrare, nell'ambito della meccanica quantistica, che essa dà un contributo trascurabile, a causa del basso valore del momento di inerzia. Il primo fattore è stato

trattato all'inizio di questo paragrafo. Per il secondo è sufficiente considerare la funzione di partizione per particella, z_{int}, data l'assenza di interazione, che abbiamo assunto per ipotesi. Per discutere la forma di z_{int} è necessario anticipare nozioni che saranno sviluppate in seguito. La separazione del contributo elettronico alla z_{int} da quello nucleare non è rigorosa, ma può essere fatta con buona approssimazione, perché le energie in gioco per gli elettroni sono molto maggiori di quelle connesse con gli spin ed i momenti magnetici nucleari; possiamo dunque scrivere:

[1.104] $$z_{int} = z_{nucl} \cdot z_{el}$$

Il primo fattore riguarda il contributo dello spin nucleare alla funzione di partizione (per una particella). Si sa che il nucleo ha uno spin (in unità $\hbar \equiv h/2\pi$) uguale ad I, dove I può avere un valore intero, o semintero, o essere nullo; per un dato I si hanno $2I+1$ stati quantici (*molteplicità*) relativi alle possibili orientazioni spaziali dello spin; anche nel caso in cui si abbia una interazione del momento magnetico nucleare con il campo magnetico dovuto agli elettroni atomici (*struttura iperfine*) la differenza di energia fra i $2I+1$ stati (se $I > J$, momento angolare degli elettroni, cfr. cap. 2) è molto piccola (dell'ordine di $\approx 10^{-5} \div 10^{-4}$ eV), così che, se la temperatura non è prossima a 0 K, la popolazione dei vari livelli è praticamente la stessa e il contributo alla funzione di partizione è semplicemente dato dalla molteplicità:

[1.105] $$z_{nucl} = \sum_{I_z=-I}^{+I} \exp[-\beta\epsilon(I_z)] \sim (2I+1)\exp(-\beta \cdot 0) = 2I+1$$

Quanto al contributo elettronico (cfr. cap. 2), consideriamo inizialmente il caso semplice di atomi di gas nobili, nei quali le shell elettroniche sono complete, così che il momento angolare orbitale totale $\mathbf{L}$, lo spin totale $\mathbf{S}$ e il momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ sono nulli nello stato fondamentale, ossia quello ad energia minima. Se si aumenta la temperatura, aumenta la probabilità che gli atomi si trovino in stati eccitati o ionizzati; quando però l'energia di eccitazione o di ionizzazione è molto superiore all'energia termica media, si può considerare che tutti gli atomi si trovino nello stato fondamentale di energia ϵ_0, che non è degenere. La funzione di partizione si riduce ad un solo termine, uguale ad $e^{-\beta\epsilon_0}$, perché il contributo di tutti i termini successivi è trascurabile; se si misura l'energia degli stati elettronici a partire da quella dello stato fondamentale ($\epsilon_0 = 0$), z_{el} si riduce all'unità. Nel caso considerato dei gas nobili questa è la situazione, perché l'energia

di ionizzazione va da 10,8 eV per il radon (Rn) a 24,6 eV per l'elio e le energie di eccitazione sono dello stesso ordine; gli stati eccitati entrano in gioco solo a temperature alte ($\approx 10^4$ K).

Per atomi in cui il livello elettronico fondamentale, ben separato dai livelli eccitati, corrisponde a stati caratterizzati da un momento angolare totale $J \neq 0$, si ha un grado di *degenerazione* uguale a $2J+1$, ossia esistono $2J+1$ stati elettronici che corrispondono allo stesso autovalore ϵ_0, ma con valori diversi della componente J_z rispetto a un asse z. Questi stati sono ugualmente popolati e la funzione di partizione va moltiplicata per un fattore uguale al grado di degenerazione.

Infine si ha il caso di atomi nei quali il livello fondamentale è prossimo ad altri livelli, caratterizzati da un diverso valore di J (*struttura fine*); questa struttura a multipletti, dovuta all'interazione spin-orbita, è trattata nel capitolo sugli atomi. È allora necessario considerare tutti i contributi che i vari stati possibili danno alla funzione di partizione che, trascurando gli stati eccitati più lontani, è:

[1.106]
$$z_{el} = \sum_J (2J+1) \exp\left(\frac{-\epsilon_J}{kT}\right)$$

La separazione tra i livelli adiacenti di struttura fine è tipicamente dell'ordine di $10^{-3} \div 10^{-2}$ eV; di conseguenza, a temperature non troppo basse, gli esponenziali differiscono di poco e si approssimano all'unità, come nel caso dei nuclei; la z_{el} si riduce ad un fattore costante, uguale al numero di stati corrispondenti ai livelli di struttura fine. Vedremo in seguito che, nell'approssimazione di Russell-Saunders, questo numero è $(2L+1)(2S+1)$.

L'influenza dei contributi sopra considerati alle funzioni termodinamiche come l'entropia e l'energia libera è additiva mentre è nulla per l'energia interna (riferita a E_J) e il calore specifico. Ciò giustifica il fatto che, nelle trattazioni elementari sul teorema di equipartizione, i gradi di libertà interni non vengano considerati, e che i risultati che si ottengono per il calore specifico di un gas monoatomico siano in accordo con i dati sperimentali.

1.6.3. Gas ideale di molecole biatomiche

Anche in questo caso la hamiltoniana del sistema è la somma delle hamiltoniane delle singole molecole ($H = \sum_i h_i$), così che la funzione di partizione può essere espressa tramite la funzione di partizione molecolare:

$$Z = \int_\Gamma e^{-\beta H} d\Gamma = \int_\Gamma \exp(-\beta \sum_i h_i) d\Gamma =$$

[1.107]

$$= \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} \Big(\frac{1}{h^s} \int_\mu e^{-\beta h_i} dq_i dp_i \Big)^N$$

dove s è il numero di gradi di libertà di una molecola e l'integrazione nello spazio μ è fatta sulle $2s$ coordinate canoniche molecolari, che includono anche le coordinate che definiscono l'orientazione spaziale e quelle che descrivono le oscillazioni intramolecolari.

Trascuriamo qui per semplicità i gradi di libertà interni elettronici e nucleari, già discussi per il gas monoatomico. Per le molecole biatomiche si ha allora $s = 6$, tre per ognuno dei due atomi. In alcune molecole biatomiche tuttavia gli stati elettronici eccitati hanno energie prossime al livello fondamentale, di conseguenza il loro contributo all'energia media e al calore specifico non è trascurabile, anche alle temperature ordinarie.

La hamiltoniana molecolare è separabile in una parte che riguarda l'energia cinetica del baricentro e in una parte che descrive la rotazione della molecola e l'oscillazione dei due atomi che la compongono. La prima è trattata come nel gas monoatomico: entra nella funzione di partizione con il fattore $(h^{-2}2\pi mkT)^{3/2}$, dove m è la massa molecolare, e contribuisce all'energia media con il termine $(3/2)kT$ e al calore specifico con il termine $(3/2)k$, in accordo con la legge di equipartizione.

I modi rotazionali e vibrazionali non possono essere rigorosamente separati, sia perché la forza centrifuga dovuta alla rotazione influisce sulle vibrazioni, sia perché il momento di inerzia della molecola aumenta leggermente al crescere delle oscillazioni atomiche, per effetto dell'anarmonicità. Con buona approssimazione, poiché questi effetti sono piccoli, si può tuttavia assumere che l'energia ϵ sia la somma di due termini e che quindi si possa fattorizzare la funzione di partizione:

[1.108] $$\epsilon = \epsilon_{vibr} + \epsilon_{rot}; \quad z_{int} = z_{vibr} \cdot z_{rot}$$

Per valutare il contributo rotazionale si può assimilare la molecola ad un rotatore rigido con i nuclei alla distanza di equilibrio r_0 e con momento principale di inerzia I rispetto all'asse perpendicolare all'asse molecolare. L'orientazione spaziale della molecola è definita dalle due coordinate angolari θ e φ rispetto agli assi principali di inerzia. Il momento di inerzia rispetto all'asse molecolare può essere trascurato, a causa della piccola dimensione dei nuclei, dove è concentrata la

massa molecolare; questa approssimazione è giustificata nell'ambito della meccanica quantistica (par. 1.9.1). L'energia cinetica di rotazione è:

$$\epsilon_{rot} = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I\,\mathrm{sen}^2\vartheta} \tag{1.109}$$

dove $p_\vartheta = I\dot{\vartheta}$ e $p_\varphi = I\,\mathrm{sen}^2\vartheta \cdot \dot{\varphi}$ sono i momenti associati alla rotazione. Dal teorema di equipartizione si ha quindi:

$$\overline{\epsilon_{rot}} = 2 \cdot \frac{1}{2}kT, \quad C_{V,rot} = k \tag{1.110}$$

Inoltre si ricava nel solito modo, integrando su θ, φ, p_θ e p_φ:

$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \quad s_{rot} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = k\ln T + k\ln\left(\frac{8\pi^2 ekI}{h^2}\right) \tag{1.111}$$

Il caso di molecole polari in presenza di un campo elettrico verrà trattato nel par. 2.11.

Il contributo vibrazionale si calcola facilmente in approssimazione armonica, valida quando le ampiezze delle oscillazioni atomiche intorno alle posizioni di equilibrio sono sufficientemente piccole, il che è realistico a temperature non troppo elevate; per una molecola di H_2 ad esempio, a 2.000 K, l'ampiezza massima dell'oscillazione è circa il dieci per cento della distanza internucleare di equilibrio r_0. L'energia vibrazionale si esprime in funzione della coordinata interna q, che rappresenta la differenza fra la distanza internucleare e r_0, e del momento associato p_q:

$$\epsilon_{vibr} = \frac{cq^2}{2} + m_{rid}\frac{\dot{q}^2}{2} = \frac{p_q^2}{2m_{rid}} + \frac{q^2 m_{rid}(2\pi\nu)^2}{2} \tag{1.112}$$

dove $m_{rid} \equiv m_1 m_2/(m_1+m_2)$ è la massa ridotta, c la costante della forza elastica di richiamo e $\nu = (1/2\pi)(c/m_{rid})^{1/2}$ la frequenza propria dell'oscillatore. Dalla legge di equipartizione si ha:

$$\overline{\epsilon_{vibr}} = kT, \quad C_{V,vibr} = k \tag{1.113}$$

Classicamente, sommando il contributo traslazionale a quelli rotazionale e vibrazionale, si ha, per una mole di gas:

$$\overline{E} = N_0(\overline{\epsilon_{tras}} + \overline{\epsilon_{rot}} + \overline{\epsilon_{vibr}}) = \frac{7}{2}RT, \; C_V = \frac{7}{2}R, \gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{9}{7} \tag{1.114}$$

Diversamente da quanto si è visto per i gas monoatomici, i risultati sperimentali non confermano queste previsioni della M.S. classica, se non limitatamente a determinati intervalli di temperatura e con l'esclusione del contributo vibrazionale. I gas si comportano *come se* le oscillazioni non contribuissero all'energia media, quindi al calore specifico, se non in misura limitata e solo alle alte temperature; si dice allora, seguendo Jules-Henri Poincaré (1854-1912), che il modo vibrazionale è *congelato*. La meccanica classica è dunque inadeguata a trattare gli stati vibrazionali delle molecole.

Per la maggior parte delle molecole biatomiche si trova $\gamma = 7/5$ e $C_V = (5/2)R$, in accordo con le previsioni classiche, se si tiene conto del contributo traslazionale ($(3/2)R$) e di quello rotazionale (R); fanno eccezione gli idruri (OH, NH ecc.), per i quali il contributo rotazionale alle basse temperature è inferiore a R, e l'idrogeno molecolare, per il quale il contributo rotazionale si avvicina a R solo in prossimità della temperatura ambiente; già a qualche decina di gradi Kelvin l'idrogeno si comporta come un gas monoatomico, ossia *come se* anche le rotazioni non contribuissero all'energia media e al calore specifico (modi rotazionali anch'essi congelati).

La spiegazione di queste discrepanze si ha nell'ambito della meccanica quantistica: l'energia di rotazione e di vibrazione è quantizzata, ossia le molecole possono assumere solo determinati valori discreti dell'energia, e questi sono i soli valori che entrano nella funzione di distribuzione, nella funzione di partizione e nelle altre funzioni termodinamiche. Il teorema di equipartizione vale con buona approssimazione solo quando l'energia termica media (kT) è grande rispetto all'intervallo di energia fra due livelli successivi; questo è il caso dei livelli traslazionali e, per molte molecole, di quelli rotazionali, ma non dei livelli vibrazionali, se la temperatura non è estremamente elevata (ma allora le molecole in genere si dissociano). La trattazione in accordo con i risultati della meccanica quantistica si trova nel par. 1.9.

1.6.4. Gas di molecole poliatomiche e solidi

Il caso delle molecole poliatomiche è trattato come una estensione del problema nel paragrafo precedente. In una molecola di n atomi ($n > 2$), non collineare, oltre ai tre gradi di libertà traslazionali si hanno tre momenti principali di inerzia, tre gradi di libertà rotazionali e $3n - 6$ gradi di libertà vibrazionali (ignoriamo per ora eventuali rotazioni di radicali). In approssimazione armonica si può dimostrare che, con una trasformazione lineare delle coordinate, la hamiltoniana

vibrazionale può essere espressa come somma di $3n - 6$ hamiltoniane di oscillatori lineari armonici, (oscillazioni *normali*, ciascuna caratterizzata da una sua frequenza ν_i), quindi nella forma data nella [1.112]; dunque ciascun grado di libertà vibrazionale dovrebbe contribuire all'energia media con un termine quadratico cinetico e con un termine quadratico potenziale. Trascurando gli altri gradi di libertà interni, dalla legge di equipartizione si ha, per una mole di gas:

$$\overline{E} = \frac{1}{2}\, RT(6n - 6)\,, \quad C_V = \frac{1}{2}\, R(6n - 6) \tag{1.115}$$

Ad esempio C_V (H_2O) $= 6R$, C_V (NH_3) $= 9R$. Se la molecola è lineare (CO_2) i gradi di libertà rotazionali sono 5 e quelli vibrazionali $3n - 5$. Questi risultati classici non sono in accordo con i dati sperimentali.

Come per le molecole biatomiche, i contributi vibrazionali sono trascurabili se la temperatura non è sufficientemente elevata, così che $C_V = 3R$, indipendentemente dal numero di atomi (per $n > 2$ e atomi non collineari). Se le frequenze caratteristiche delle oscillazioni molecolari sono dell'ordine di 10^{14} al secondo, la temperatura alla quale il contributo vibrazionale assume il valore classico è dell'ordine di 10^3 gradi. Nelle molecole organiche spesso sono presenti modi di oscillazione di bassa frequenza, che di conseguenza influenzano il valore del calore specifico; si trova infatti che $\gamma = C_P/C_V$ è inferiore al valore $4/3$, che si avrebbe se tutti i modi vibrazionali fossero congelati. In alcune molecole organiche la situazione è più intricata; un modo vibrazionale di bassa frequenza, come l'oscillazione torsionale dei due radicali CH_3 nell'etano (C_2H_6) è attivo già a temperature intermedie, e contribuisce all'energia media; al crescere di T si trasforma in modo rotazionale e cambia (diminuisce) il suo contributo a $\overline{\epsilon}$ e a C_V. L'approssimazione classica per i gradi di libertà rotazionali vale invece, con poche eccezioni (CH_4), a temperature basse perché il momento di inerzia è relativamente elevato e di conseguenza l'influenza della quantizzazione dei livelli d'energia è meno sensibile.

Nel 1819 Pierre-Louis Dulong e Alexis Petit formularono la legge che porta il loro nome: per tutti i solidi semplici alle temperature ordinarie il prodotto del peso atomico per il calore specifico è una costante; in altre parole, il calore specifico molare ha un valore indipendente dall'elemento chimico considerato; tale valore [3] è $3R$. L'interpretazio-

[3] Nei solidi in genere il calore specifico si misura a pressione costante; la differenza fra C_P e C_V è tuttavia piccola, perché il coefficiente di dilatazione termica dei solidi è molto inferiore a quello dei gas, e può essere trascurata.

ne di questo risultato costituisce il successo forse più noto della M.S. classica e si ottiene immediatamente dalla legge di equipartizione.

Gli atomi di un solido, accoppiati da forze di interazione attrattive e repulsive, oscillano in modo complicato intorno alle loro posizioni di equilibrio; ogni atomo possiede tre gradi di libertà, quindi un solido composto da N_0 atomi possiede $3N_0$ gradi di libertà; sottratti i 6 gradi di libertà di traslazione e di rotazione dell'intero solido, rimangono $3N_0 - 6$ gradi di libertà vibrazionali. Nell'approssimazione armonica il solido equivale ad un sistema di $3N_0 - 6$ oscillatori lineari armonici disaccoppiati: una opportuna trasformazione lineare delle coordinate mostra che le oscillazioni complicate degli atomi sono descritte dalla sovrapposizione di $3N_0 - 6$ modi normali di oscillazione, ciascuno dei quali consiste di una oscillazione di tutti gli atomi, ognuno con la propria ampiezza e la propria fase, ma tutti con la stessa frequenza; la distribuzione delle frequenze ν_i dei $3N_0 - 6$ modi dipende dall'interazione fra gli atomi e dalla struttura del solido. Dalla legge di equipartizione si ha dunque:

$$[1.116] \qquad \overline{E} = (3N_0 - 6)kT \approx 3RT\,, \quad C_V \approx 3R = 5,96 \text{ calorie}$$

in accordo con la legge di Dulong e Petit.

Questo risultato tuttavia, come altri della meccanica classica, contraddice il terzo principio della termodinamica ed è in disaccordo con i dati sperimentali alle basse temperature; alcuni solidi duri, con alta energia di coesione e composti da atomi leggeri (diamante, SiC), hanno un calore specifico molare inferiore a $3R$ già a temperatura ambiente.

Per brevità non abbiamo qui considerato i solidi composti. Osserviamo solo che, in molti casi, le [1.116] non sono valide neanche a temperatura ordinaria, se N_0 rappresenta il numero totale degli atomi degli elementi componenti. In particolare nei solidi molecolari i modi vibrazionali interni alle molecole componenti possono essere congelati fino alla temperatura di fusione o fino alla decomposizione del solido; la validità dell'approssimazione classica a T lontana da 0 K si ha se N_0 è il numero di molecole, e non di atomi.

Il modello di solido ora considerato è un isolante e i valori [1.116] riguardano l'energia media e il calore specifico reticolare. Nel caso di conduttori si dovrebbe tenere conto anche del contributo degli elettroni di conduzione. In un metallo monovalente si hanno N_0 elettroni di conduzione, che possono essere descritti come un gas di particelle libere, dotate solo di energia cinetica; si dovrebbe avere quindi un'energia media aggiuntiva di $(3/2)\,RT$ e un calore specifico aggiuntivo di $(3/2)\,R$, in contrasto con i dati sperimentali, che danno anche per i metalli a

temperature non troppo basse i valori [1.116]. L'approssimazione classica è dunque insufficiente e il gas di elettroni deve essere trattato come un gas di particelle identiche quantistiche (parr. 1.10.4 e 3.5.5).

1.6.5. Effetti dell'anarmonicità

Le oscillazioni nelle molecole e nei solidi finora sono state considerate in approssimazione armonica, ossia assumendo che il potenziale di interazione dipenda da termini quadratici negli spostamenti rispetto alle posizioni di equilibrio, e si è visto che questa approssimazione è soddisfacente nel caso di piccole oscillazioni. Conseguenza dell'approssimazione armonica è il fatto che non solo il calore specifico vibrazionale, ma anche la distanza media fra gli atomi (e quindi il volume) è indipendente dalla temperatura.

In generale il potenziale di interazione ha una dipendenza più complessa dagli spostamenti, e non è simmetrico rispetto alle posizioni di equilibrio, perché il lavoro necessario per allontanare una coppia di atomi è inferiore a quello necessario per comprimerli l'uno contro l'altro (le forze repulsive crescono rapidamente al diminuire della distanza interatomica). Il potenziale reale di interazione è dunque *anarmonico* e all'anarmonicità si devono piccole correzioni al valore del calore specifico ottenuto dalla legge di equipartizione e l'esistenza della dilatazione termica delle molecole e dei solidi. Lo studio dell'oscillatore lineare anarmonico è istruttivo perché rende conto qualitativamente dei due tipi di correzione, anche nel limite classico.

Consideriamo un oscillatore in equilibrio con un termostato alla temperatura T, ad esempio una molecola biatomica in equilibrio termico con le altre molecole di un gas. Sviluppiamo il potenziale $V(q)$ rispetto agli spostamenti dalla posizione di equilibrio ($q = 0$) e arrestiamo lo sviluppo al quarto termine, assumendo che l'ampiezza delle oscillazioni sia piccola, così che i termini di ordine superiore siano trascurabili:

$$\begin{aligned} V(q) = & V_0 + q\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_0 + q^2\,\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_0 + q^3\,\frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q^3}\right)_0 + \\ & + q^4\,\frac{1}{24}\left(\frac{\partial^4 V}{\partial q^4}\right)_0 + \dots \approx aq^2 - bq^3 - cq^4 \end{aligned} \tag{1.117}$$

si è assunto $V = 0$ nella posizione di equilibrio, dove $V(q)$ ha il valore minimo, quindi $(\partial V/\partial q)_0 = 0$ ed $a > 0$. Il primo termine è quello armonico, gli altri due danno le correzioni anarmoniche (il terzo in-

troduce la dissimmetria del potenziale); in generale b e c sono positivi e $\ll a$.

Come sappiamo, la funzione di partizione è il prodotto di una funzione z_q che contiene tutti gli integrali su q e di una analoga z_p; il fattore cinetico z_p è lo stesso che si ha nell'oscillatore armonico e che dà il contributo $(1/2)kT$ all'energia media e $(1/2)k$ al calore specifico. Valutiamo le correzioni apportate alla z_q dai termini anarmonici.

$$z_q = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta V(q)}\, dq \tag{1.118}$$

Se la temperatura è tale che l'ampiezza media delle oscillazioni è piccola, l'integrale dipende essenzialmente dai valori di q prossimi a zero, allora è giustificato sviluppare l'esponenziale tenendo conto della [1.117]:

$$\begin{aligned} z_q &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q^2} \Big[1 + \beta(bq^3 + cq^4) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\,\beta^2(bq^3 + cq^4)^2 + \ldots\Big] dq = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q^2}\Big(1 + \beta c q^4 + \frac{1}{2}\,\beta^2 b^2 q^6 + \ldots\Big) dq \end{aligned} \tag{1.119}$$

dove i termini con potenze dispari in q non compaiono perché danno un contributo nullo all'integrale da $-\infty$ a $+\infty$. Ricordando che (*Appendice A*):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4\, e^{-\alpha x^2}\, dx &= \frac{3}{4\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^6\, e^{-\alpha x^2}\, dx &= \frac{15}{8\alpha^3}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned} \tag{1.120}$$

si ottiene infine:

$$\begin{aligned} z_q &\approx \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}}\left\{1 + \frac{3}{4}\,\frac{c\beta}{(a\beta)^2} + \frac{15}{16}\,\frac{(b\beta)^2}{(a\beta)^3}\right\} = \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{a}}\left\{1 + \Big(\frac{3}{4}\,\frac{c}{a^2} + \frac{15}{16}\,\frac{b^2}{a^3}\Big)\, kT\right\} \end{aligned} \tag{1.121}$$

Da questa relazione si deriva il contributo all'energia media e al calore specifico:

$$\overline{\epsilon}_q = kT^2\,\frac{\partial \ln z(q)}{\partial T} \approx \frac{1}{2}\,kT + \Big(\frac{3}{4}\,\frac{c}{a^2} + \frac{15}{16}\,\frac{b^2}{a^3}\Big)\,(kT)^2 \tag{1.122}$$

$$c_{V_q} = \frac{k}{2} + \left(\frac{3}{4}\frac{c}{a^2} + \frac{15}{16}\frac{b^2}{a^3}\right) k^2 T \tag{1.123}$$

Il primo termine è il valore per l'oscillatore armonico, il secondo la correzione dovuta all'anarmonicità. La correzione all'energia libera è facilmente calcolabile, e si ottiene un termine additivo proporzionale a T^2.

Anche il valore medio di q dipende dalla temperatura, poiché il potenziale [1.117] non è più una funzione pari di q:

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \frac{1}{z_q}\int_{-\infty}^{\infty} q e^{-\beta V(q)}\, dq \approx \\ &\approx \frac{1}{z_q}\int_{-\infty}^{\infty} q e^{-\beta a q^2}\,(1+\beta b q^3) dq = \frac{3}{4}\frac{b}{a^2}\, kT \end{aligned} \tag{1.124}$$

La proporzionalità fra $\bar{q}$ e T mostra che, a causa dell'asimmetria di $V(q)$, la posizione media dell'oscillatore anarmonico cambia, come nel caso della dilatazione termica nei solidi e nei liquidi; se $b \to 0$ si ricade nel caso dell'oscillatore armonico, nel quale la dilatazione termica è assente.

1.6.6. Fluttuazioni dell'energia

La differenza fra la descrizione termodinamica delle proprietà di un sistema macroscopico all'equilibrio e la descrizione statistica si manifesta significativamente nell'esistanza delle *fluttuazioni*, ossia di deviazioni spontanee dei parametri termodinamici dai valori più probabili, o dai valori medi, prossimi ai primi.

La termodinamica ignora le fluttuazioni, che pure si manifestano macroscopicamente: il colore azzurro del cielo e l'opalescenza critica, ossia il fatto che un fluido, normalmente trasparente, in prossimità del punto critico assume un aspetto lattiginoso a causa della forte diffusione della luce, sono fenomeni dovuti a fluttuazioni locali della densità; il moto browniano di particelle sospese in un liquido è la manifestazione di fluttuazioni della quantità di moto delle molecole che urtano le particelle (par. 1.4.1).

La meccanica statistica prevede l'esistenza delle fluttuazioni e insegna come calcolarle.

Una grandezza significativa per descrivere le fluttuazioni di una variabile termodinamica A, il cui valor medio è $\overline{A}$, è la fluttuazione (o scarto) quadratica media, o varianza, così definita:

$$\overline{\Delta A^2} = \overline{(A - \overline{A})^2} = \overline{A^2 - 2A\overline{A} + \overline{A}^2} = \overline{A^2} - \overline{A}^2 \tag{1.125}$$

Il rapporto fra la radice quadrata della dispersione (o deviazione standard) e il valore medio $\overline{A}$ è la fluttuazione relativa o fluttuazione media:

$$\sqrt{\overline{\Delta A^2}} \Big/ \overline{A} \tag{1.126}$$

Quanto minore è questo rapporto, tanto più piccoli sono gli intervalli di tempo durante i quali la grandezza A si allontana significativamente dal suo valore medio $\overline{A}$. È evidente, dalla definizione di valor medio, che è sempre $\overline{\Delta A} = 0$. In generale, se A è una grandezza estensiva, la fluttuazione media è proporzionale a $1/\sqrt{N}$, dove N è il numero di particelle, quindi è trascurabile nel limite termodinamico.

Si è trovato nel par. 1.4.1 lo scarto quadratico medio della velocità delle molecole in un gas; esaminiamo ora le fluttuazioni dell'energia. È facile verificare che l'energia quadratica media è:

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \tag{1.127}$$

Ricordando le espressioni [1.75] e [1.76] dell'energia media, per la fluttuazione quadratica media si ottiene quindi:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta E^2} &= \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \\ &= -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = kT^2\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = kT^2 C_V \end{aligned} \tag{1.128}$$

Questa relazione è generale e vale per ogni tipo di sistema fisico; C_V è la capacità termica a volume costante per un sistema di N particelle, o il calore specifico molare se $N = N_0$; è una proprietà estensiva, proporzionale a N. Poiché l'energia media, anch'essa proprietà estensiva, è proporzionale a N, si ha:

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\overline{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\overline{E}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{1.129}$$

dunque la fluttuazione relativa diminuisce come l'inverso della radice quadrata del numero di particelle. Nel caso di un gas ideale monoatomico, ad esempio, $C_V = (3/2)Nk$, $E = (3/2)NkT$, quindi si ha una fluttuazione relativa uguale a $\sqrt{2/3N}$.

Per un sistema macroscopico ($N \sim 10^{20}$) si ha una fluttuazione relativa dell'ordine di 10^{-10}, dunque in pratica l'energia totale è completamente determinata; le fluttuazioni giocano un ruolo importante in volumi piccoli, contenenti in media un numero piccolo di particelle; per esempio per $N = 150$ si ha una fluttuazione relativa dell'energia del $6,7\%$; lo scarto percentuale dell'energia di una singola molecola dal suo valore medio è dello stesso ordine di grandezza della sua energia media.

A scala macroscopica le fluttuazioni diventano rilevanti in prossimità delle transizioni di fase non del prim'ordine (fenomeni critici), dove $C_V \to \infty$. Ma anche lontano dalle condizioni di transizione di fase le fluttuazioni relative possono essere tutt'altro che trascurabili. Consideriamo ad esempio una particella solida non metallica, alle basse temperature ($T = 0,01$ K); l'energia media è data dalle vibrazioni degli atomi del reticolo ed è ben approssimata dall'espressione $E \approx 60NkT^4/\theta_D^3$ e la capacità termica da $C_V \approx 240NkT^3/\theta_D^3$ (approssimazione di Debye, cfr. par. 3.9); θ_D è una temperatura caratteristica della sostanza, che è tipicamente circa 200 K. Se la particella contiene 10^{16} atomi ($\sim 0,01$ cm di diametro), dalla [1.129] si ottiene che la fluttuazione relativa è dell'ordine dell'uno per cento, quindi rilevante. In situazioni di questo tipo la termodinamica incomincia a perdere di significato, nel senso che non si possono definire simultaneamente $U \equiv \overline{E}$ e T con accuratezza sufficiente.

1.7
Applicazioni della distribuzione microcanonica

La conoscenza del peso statistico $\Delta\Gamma$, ossia del numero di microstati compatibili con il macrostato di un sistema di cui sia nota l'energia totale, consente di calcolare l'entropia [1.79] e di derivare altre relazioni termodinamiche [1.86], [1.87]. Il problema può essere affrontato in generale considerando lo spazio delle fasi del sistema, oppure, per casi particolari, si può calcolare il numero di microstati ricorrendo al calcolo combinatorio, come si è fatto nel par. 1.3.2. Nel primo caso è conveniente esprimere l'entropia tramite l'integrale di fase Γ [1.8], più facile da calcolare, anziché tramite $\Delta\Gamma$; si è detto (par. 1.5.2) che le due espressioni sono equivalenti nel limite termodinamico.

Vediamo tre esempi, interessanti, più che per i risultati, perché chiariscono le modalità di applicazione dell'insieme microcanonico; osserviamo tuttavia che l'insieme microcanonico è utilizzato quasi esclusivamente nella discussione dei fondamenti della M.S.

1.7.1. Gas ideale monoatomico

Calcoliamo $\Gamma(E)$ definito dalla [1.8]. Sia V il volume del sistema, N il numero di atomi, m la loro massa; l'integrazione sulle coordinate cartesiane che danno le posizioni degli atomi dà semplicemente il volume V, elevato al numero degli atomi stessi:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(p,q)\leq E} dq dp = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E} dp \tag{1.130}$$

L'integrale sui momenti è uguale al volume di una sfera in $3N$ dimensioni nello spazio dei momenti; il raggio della sfera è tale da contenere tutte le p_i che danno un'energia cinetica totale $\leq E$, dunque è dato dalla relazione:

$$R^2 = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE \tag{1.131}$$

Volume di una sfera in uno spazio a n dimensioni. Siano $x_1, x_2, ..., x_n$ le coordinate cartesiane dello spazio. Il volume della sfera definita dalla superficie $\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = R^2$ per ragioni dimensionali è proporzionale a R^n:

$$\mathcal{V}_n(R) = C_n R^n \tag{1.132}$$

dove C_n è la costante adimensionale da determinare. Fra il volume e la superficie della sfera vale la relazione $d\mathcal{V}_n(R) = \mathcal{S}_n(R)dR$, quindi la superficie, proporzionale a R^{n-1}, è:

$$\mathcal{S}_n(R) = nC_n R^{n-1} \tag{1.133}$$

Per ottenere C_n calcoliamo in coordinate cartesiane e in coordinate polari l'integrale:

$$\begin{aligned} I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} ... \int_{-\infty}^{\infty} \exp\Big(-\sum_{i=1}^{n} x_i^2\Big) dx_1 ... dx_n = \\ = \int \exp(-R^2) d\mathcal{V}_n = \int \exp(-R^2) \mathcal{S}_n(R) dR \\ = nC_n \int \exp(-R^2)\, R^{n-1} dR \end{aligned} \tag{1.134}$$

Il primo integrale è semplicemente:

$$I_n = \Big(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2)dx\Big)^n = \pi^{n/2} \tag{1.135}$$

Il secondo è un integrale gaussiano del tipo descritto nell'*Appendice A*:

$$\int_0^{\infty} \exp(-R^2)R^{2k-1}\, dR = \frac{(k-1)!}{2} \tag{1.136}$$

L'integrale I_n in coordinate polari, per valori pari di n ($n = 2k$) è allora:

$$\begin{aligned} I_n &= nC_n \int_0^{\infty} \exp(-R^2)R^{n-1}\, dR = \\ &= nC_n \frac{1}{2}\Big(\frac{n}{2} - 1\Big)! = C_n \Big(\frac{n}{2}\Big)! \end{aligned} \tag{1.137}$$

Confrontando i risultati [1.135] e [1.137] si ottiene infine:

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!}, \quad \mathcal{V}_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!} R^n \tag{1.138}$$

Il vincolo che, nella [1.137], n sia pari non è significativo; per n dispari bisogna esprimere il fattoriale per mezzo della funzione Γ: $x! = \Gamma(x+1)$; ricordiamo infatti che la funzione Γ interpola il fattoriale.

Nel caso del gas ideale monoatomico si ha quindi:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{3N}\,(R = \sqrt{2mE}) &= \frac{\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!}\,(2mE)^{3N/2}\,; \\ S_{3N}(\sqrt{2mE}) &= \frac{3N\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!}\,(2mE)^{3N/2-1} \\ \Gamma(E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}}\,\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!} \end{aligned} \tag{1.139}$$

La densità degli stati $d\Gamma/dE$ e il peso statistico $\Delta\Gamma$ dipendono da E come $E^{3N/2-1}$ e come $E^{3N/2}$, dunque crescono rapidamente all'aumentare dell'energia del sistema. Dalla [1.139] si ottiene l'entropia:

$$S = k \ln \Gamma \approx Nk\Big[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}\,\ln\,\frac{2E}{3N} + \ln\,\frac{(2m\pi)^{3/2}\,e^{5/2}}{h^3}\Big] \tag{1.140}$$

quindi la ben nota espressione dell'energia media:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = Nk\,\frac{3}{2}\,\frac{1}{E}\,, \quad \text{ossia } E = \frac{3}{2}NkT \tag{1.141}$$

Sostituendo E nella [1.140] si ottiene l'espressione dell'entropia [1.103] già trovata partendo dalla distribuzione canonica; differenziando rispetto al volume si ha l'equazione di stato:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}\,, \qquad PV = NkT \tag{1.142}$$

1.7.2. Derivazione della distribuzione canonica

In nota, nel par. 1.2.7, si è detto che la distribuzione canonica è deducibile da quella microcanonica. È interessante la derivazione nel caso di un sistema in equilibrio termico con un termostato costituito da un gas ideale, mentre sistema più termostato costituiscono un sistema complessivo isolato, quindi descritto dalla distribuzione microcanonica. Siano q e p le coordinate canoniche delle particelle del sistema in esame ed $\epsilon(q,p)$ la sua energia, che fluttua intorno ad un valore medio scambiando energia con il termostato; indichiamo con Q e P le coordinate canoniche degli atomi del termostato di volume V, e con $E(P) = \sum_{i=1}^{3N} P_i^2/2m$ la sua energia, e assumiamo che sia $E(P) \gg \epsilon(q,p)$, ossia che il termostato sia grande rispetto al sistema.

L'energia totale del complesso (isolato) *sistema più termostato* è $E_t = E(P) + \epsilon(q,p) \approx E(P)$; la funzione di distribuzione microcanonica [1.21] è diversa da zero solo sulla ipersuperficie $E_t =$ costante:

$$\rho(q,p;Q,P) = A\delta[E(P) + \epsilon(q,p) - E_t] \tag{1.143}$$

dove A è il fattore di normalizzazione e δ è la funzione delta di Dirac.

Per ottenere la funzione di distribuzione del solo sistema in esame, ossia la densità di probabilità che le sue coordinate canoniche si trovino in un intorno del punto (q,p) del *suo* spazio delle fasi, si deve integrare la [1.143] rispetto alle coordinate canoniche (Q,P) delle particelle del termostato:

[1.144]
$$\begin{aligned}\rho(q,p) &= \int A\delta\Big[\sum_{i=1}^{3N}\frac{P_i^2}{2m} + \epsilon(q,p) - E_t\Big]\,dQdP = \\ &= AV^N\int\delta\Big[\sum_{i=1}^{3N}\frac{P_i^2}{2m} + \epsilon(q,p) - E_t\Big]\,dP = \\ &= AV^N\int\mathcal{S}(E)\delta\Big[\sum_{i=1}^{3N}\frac{P_i^2}{2m} + \epsilon(q,p) - E_t\Big]dE\end{aligned}$$

L'integrazione rispetto alle P infatti dà l'ipersuperficie $\mathcal{S}_{3N}$ di una sfera di raggio $R = \sqrt{2mE(P)}$ in uno spazio a $3N$ dimensioni, con $E(P) = E_t - \epsilon(q,p)$; ricordando la [1.139] per $\mathcal{S}_{3N}$ e conglobando in A' tutti i termini che non dipendono da q e da p si ha:

[1.145]
$$\begin{aligned}\rho(q,p) &= A'\int E^{3N/2-1}\,\delta(E_t - E - \epsilon)\,dE = \\ &= A'[E_t - \epsilon(q,p)]^{3N/2-1}\end{aligned}$$

Dividiamo all'interno della parentesi per E_t:

[1.146]
$$\begin{aligned}\rho(q,p) &= A'E_t^{3N/2-1}\Big[1 - \frac{\epsilon(q,p)}{E_t}\Big]^{3N/2-1} \equiv \\ &\equiv A''\Big[1 - \frac{\epsilon(q,p)}{E_t}\Big]^{3N/2-1}\end{aligned}$$

Poiché abbiamo assunto che l'energia totale sia approssimabile con l'energia del gas ideale che costituisce il termostato, molto maggiore di $\epsilon(q,p)$, si può scrivere:

[1.147]
$$\rho(q,p) \approx A''\Big[1 - \frac{\epsilon(q,p)}{\frac{3}{2}NkT}\Big]^{3N/2-1}$$

Ricordiamo il limite:

[1.148]
$$\lim_{x\to 0}(1 + ax)^{1/x} = e^a$$

nel nostro caso trascurando l'unità all'esponente della [1.147], $x = 2/3N$ e $a = -\epsilon(q,p)/kT$, quindi si ottiene, per $N \to \infty\,(x \to 0)$:

[1.149]
$$\rho(q,p) = A''\exp\Big[-\frac{\epsilon(q,p)}{kT}\Big]$$

A'' si determina dalla condizione di normalizzazione e non è altro che l'inverso della funzione di partizione Z. Osserviamo che in questa

derivazione il parametro $\beta = 1/kT$ è stato introdotto direttamente scrivendo, per l'energia media del termostato, il valore derivato dal principio di equipartizione, quindi ricorrendo implicitamente, per il gas ideale, alla distribuzione canonica.

Si è così dimostrato, partendo dalla distribuzione microcanonica, che un sistema in equilibrio termico con un termostato costituito da un gas ideale è descritto dalla distribuzione canonica; è chiaro, dal punto di vista fisico, che la scelta della natura del termostato non deve influire sul risultato, che mantiene quindi la sua validità in generale, qualunque sia il termostato.

1.7.3. Sistema ideale di particelle con due livelli di energia

Abbandoniamo lo spazio delle fasi e i sistemi con energia che dipende in modo continuo dalle variabili canoniche e anticipiamo l'esame di un sistema la cui energia è quantizzata per vedere un esempio di calcolo elementare del peso statistico e la termodinamica che da esso si deduce.

Consideriamo un sistema isolato di N particelle non interagenti, tale che ogni particella possa assumere solo due valori discreti dell'energia, $-\epsilon$ e $+\epsilon$, con $\epsilon > 0$; la separazione fra i livelli è $\Delta\epsilon = 2\epsilon$. Indichiamo con N_+ il numero di particelle che hanno energia ϵ, con N_- il numero di quelle che hanno energia $-\epsilon$. Supponiamo che i due livelli siano non-degeneri, ossia che a ognuno di essi corrisponda un solo stato. Ignoriamo per ora altri eventuali gradi di libertà, altri contributi all'energia del sistema e l'interazione fra questi e la distribuzione delle particelle fra i due livelli di energia considerati. Fra le variabili in gioco valgono le relazioni:

$$[1.150] \quad E = N_-(-\epsilon) + N_+\epsilon = \epsilon(N_+ - N_-) \equiv \epsilon M \quad \text{con } M \equiv N_+ - N_-$$

$$[1.151] \qquad N_+ + N_- = N; \; N_- = \frac{1}{2}(N - M); \quad N_+ = \frac{1}{2}(N + M)$$

E è l'energia totale del sistema isolato.

Il numero di microstati (peso statistico) è dato dal numero di modi in cui è possibile distribuire le N particelle sui due livelli di energia, compatibilmente con la condizione [1.150]; poiché lo scambio tra particelle sullo stesso livello non dà microstati differenti, il peso statistico, che indicheremo con W, è uguale al numero delle combinazioni di N elementi in gruppi che contengono N_+ elementi o, se si preferisce, dal numero delle permutazioni di N elementi di cui N_+ uguali tra loro e

N_- uguali tra loro:

[1.152] $$W = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}(N-M)]![\frac{1}{2}(N+M)]!}$$

Per l'entropia si ha, usando l'approssimazione di Stirling:

[1.153] $$S = k \ln W \approx \\ \approx k\Big(N \ln N - \frac{N-M}{2} \ln \frac{N-M}{2} - \frac{N+M}{2} \ln \frac{N+M}{2}\Big)$$

Dalla relazione termodinamica fra entropia e temperatura si ottiene il rapporto di popolazione fra i due livelli d'energia:

[1.154] $$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial E} = \\ = \frac{k}{\epsilon}\Big(\frac{1}{2}\ln\frac{N-M}{2} - \frac{1}{2}\ln\frac{N+M}{2}\Big); \ln\frac{N_-}{N_+} = \frac{2\epsilon}{kT} \\ N_+ = N\frac{\exp(-\frac{\epsilon}{kT})}{\exp(-\frac{\epsilon}{kT}) + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}, \\ N_- = N\frac{\exp(\frac{\epsilon}{kT})}{\exp(-\frac{\epsilon}{kT}) + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}; \frac{N_+}{N_-} = \exp(-\Delta\epsilon/kT)$$

Consideriamo il caso in cui il livello inferiore è più popolato di quello superiore ($N_- > N_+$); il logaritmo del rapporto N_-/N_+ è positivo e di conseguenza la temperatura è anch'essa, come ci si aspetta nei casi normali, positiva. Per l'energia si ottiene:

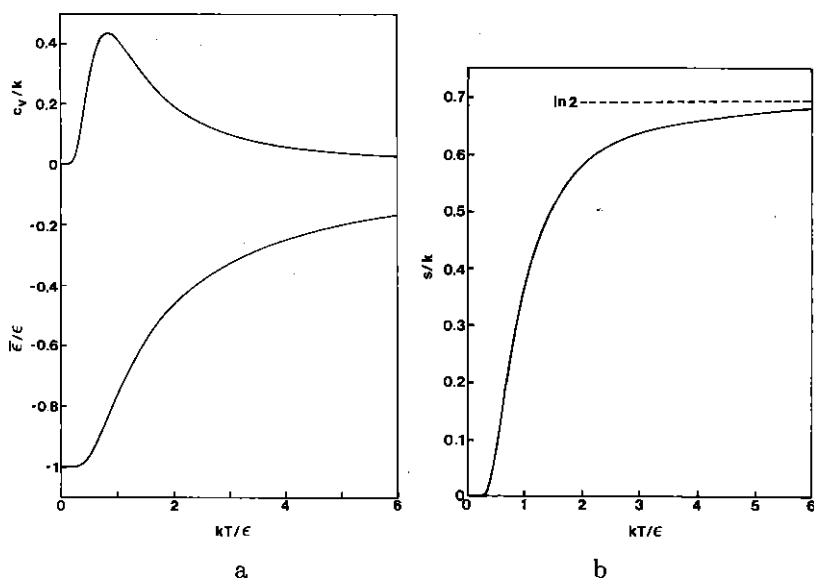
[1.155] $$E = \epsilon(N_+ - N_-) = -N\epsilon \tanh(\epsilon/kT) < 0$$

per $T \to 0$, $E \to -N\epsilon$, ossia solo il livello inferiore è popolato; per $T \to \infty$ le due popolazioni tendono ad eguagliarsi ($N_- \to N_+ \to 1/2\, N$) e l'energia tende a zero, come ci si aspetta anche intuitivamente (fig. 1.4a).

Il calore specifico

[1.156] $$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{Nk\,(\frac{\epsilon}{kT})^2}{\cosh^2(\frac{\epsilon}{kT})}$$

tende a zero nel limite delle basse e delle alte temperature ed ha un picco in corrispondenza al punto di flesso della curva $E(T)$ (fig. 1.4a).

FIGURA 1.4
Funzioni termodinamiche in un sistema a due livelli $\pm\epsilon$, in funzione di kT/ϵ; a: calore specifico ed energia media; b: entropia

Sostituendo i valori di N_+ e di N_- ottenuti [1.154] nell'espressione [1.153] dell'entropia, si ottiene:

$$S = Nk\Big[\ln\Big(2\cosh\frac{\epsilon}{kT}\Big) - \frac{\epsilon}{kT}\tanh\frac{\epsilon}{kT}\Big] \qquad [1.157]$$

Per $T \to 0$ anche $S \to 0$, in accordo con il terzo principio; questo può essere verificato direttamente dalla [1.153], poiché nel limite delle basse temperature $M \to -N$; invece $M \to 0$ per $T \to \infty$, quindi nel limite delle alte temperature $S \to Nk \ln 2$ (fig. 1.4b): mentre l'entropia di un sistema nel quale l'energia non ha un limite superiore cresce senza limiti all'aumentare di T, nel caso considerato l'entropia tende a un limite finito.

Il modello studiato descrive, in modo semplificato, situazioni fisiche reali, quali si hanno in vari casi: impurezze nei semiconduttori, atomi e molecole in gas paramagnetici, imperfezioni paramagnetiche in un solido diamagnetico, nuclei con spin non nullo; un calore specifico dovuto a livelli discreti di energia di questo tipo si chiama calore specifico di Schottky, ed è realmente osservato (per $\epsilon \approx kT$), sovrapposto agli

altri contributi che qui non si sono considerati.

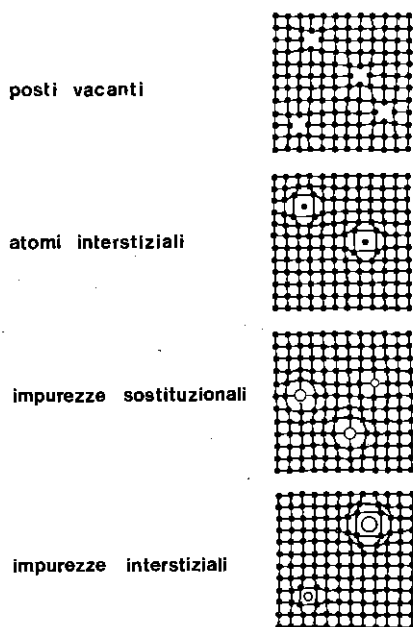
Temperature negative. Consideriamo ora invece il caso in cui il livello di energia superiore sia più popolato di quello inferiore ($N_+ > N_-$), ossia il caso in cui si ha una *inversione di popolazione*; questo è compatibile formalmente con le condizioni iniziali [1.150]. Il $\ln N_-/N_+$ è allora negativo, di conseguenza, poiché è per ipotesi $\epsilon > 0$, la temperatura è < 0. Una temperatura negativa (nella scala Kelvin) non ha senso termodinamico e un sistema del genere è detto *non normale.*

I gradi di libertà relativi ai livelli discreti considerati sono per ipotesi isolati e inaccessibili agli altri gradi di libertà (traslazionali, vibrazionali ecc.) che qui non sono stati inclusi esplicitamente, e che all'equilibrio seguono la distribuzione statistica normale. $T < 0$ significa semplicemente che esiste una inversione di popolazione fra i livelli discreti del sistema, inversione che non rappresenta uno stato di equilibrio termodinamico, ma uno stato metastabile che può essere realizzato sperimentalmente agendo in modo opportuno sul sistema (par. 1.10.8). Il sistema tende a portarsi dallo stato metastabile alla distribuzione normale di equilibrio con emissione (spontanea o stimolata) di radiazione elettromagnetica o per interazione con gli altri gradi di libertà, ai quali viene trasmessa l'energia in eccesso. Un sistema con temperatura negativa è quindi *più caldo* di uno a temperatura positiva. Un sistema (per esempio un solido) con spin nucleari 1/2 in un campo magnetico uniforme offre un esempio tipico: in condizioni di equilibrio i livelli con momento magnetico nucleare parallelo al campo sono più popolati di quelli con orientazione antiparallela [1.154]; il sistema di spin è in equilibrio con gli atomi e con gli elettroni del solido, alla stessa temperatura $T > 0$. Se ad un certo istante, agendo dall'esterno, si realizza l'inversione di popolazione, il sistema di spin può essere descritto da una temperatura $T' < 0$ e non si trova più in equilibrio con gli altri gradi di libertà (vibrazionali, rotazionali ed elettronici) del solido; l'equilibrio si ristabilisce, in un tempo più o meno lungo (tempo di rilassamento), durante il quale l'energia in eccesso del sistema di spin si trasferisce agli atomi e agli elettroni del solido, fino a che si raggiunge una nuova temperatura comune, > 0. La misura dei tempi di rilassamento fornisce informazioni sulla interazione tra il sistema degli spin nucleari e gli altri gradi di libertà del sistema che agisce da termostato (vibrazioni, rotazioni, stati elettronici).

La possibilità di realizzare l'inversione di popolazione è importante in relazione ai dispositivi che danno emissione stimolata (laser o maser) (par. 1.10.7).

1.7.4. Difetti reticolari in un solido cristallino

Un solido cristallino presenta deviazioni di vario tipo rispetto alla struttura ideale (par. 3.2), ossia contiene imperfezioni (o difetti) di vario genere. Alcune di queste imperfezioni sono dovute alle condizioni in cui il solido si è formato, in natura o in laboratorio; altre sono una conseguenza delle condizioni di equilibrio termodinamico. Le imperfezioni più semplici sono quelle che coinvolgono un numero piccolo di atomi, al limite uno solo, e che per questo sono dette difetti puntiformi (fig. 1.5). Alla presenza di piccole concentrazioni di questi tipi di difetti si devono alcune caratteristiche significative dei solidi, ad esempio il colore di certi isolanti, la diffusione di materia (atomi o ioni), la conducibilità ionica nei cristalli ionici, le proprietà elettroniche dei semiconduttori.

FIGURA 1.5
Rappresentazione schematica di imperfezioni puntiformi su un piano reticolare di un cristallo cubico semplice. Le distorsioni del reticolo sono volutamente accentuate

Si può dimostrare facilmente che posti vacanti e interstiziali sono sempre presenti in un solido in equilibrio termodinamico con l'ambiente e che la loro concentrazione cresce esponenzialmente all'aumentare della temperatura. L'idea che i posti vacanti siano imperfezioni di equilibrio fu avanzata nel 1926 da J. Frenkel (1894-1952) per spiegare l'elevata conducibilità ionica dei cristalli ionici.

Consideriamo un posto vacante, o difetto Schottky, che si crea trasferendo un atomo da un punto del reticolo interno al cristallo a un punto del reticolo sulla superficie. L'energia che si spende in questa operazione è in prima approssimazione uguale alla differenza di energia di legame dell'atomo nelle due posizioni; l'energia interna U di un cristallo con un posto vacante è superiore a quella del cristallo perfetto; chiamiamo energia di creazione ϵ_v la differenza, che risulta positiva. Essa è dell'ordine dell'eV in molti solidi.

Per calcolare la concentrazione di difetti all'equilibrio, a pressione costante, si determina lo stato in cui è minima l'energia libera di Gibbs $G = U - TS + PV = F + PV$; il termine PV varia poco al variare della concentrazione di difetti e può essere trascurato, così che si cerca lo stato in cui è minima l'energia libera di Helmholtz. La variazione di F associata alla creazione di n_v posti vacanti è:

$$\Delta F(n_v) = \Delta U(n_v) - T\Delta S(n_v) \qquad [1.158]$$

Poiché il numero di posti vacanti, tranne che in prossimità del punto di fusione, è molto inferiore a quello degli atomi in posizioni reticolari normali ($n_v \ll N$), si può trascurare l'energia di interazione fra le imperfezioni e scrivere $\Delta U(n_v) = n_v \epsilon_v$.

Il contributo principale alla variazione di entropia $\Delta S(n_v)$ deriva dall'aumento del numero dei microstati dovuto a tutte le possibili distribuzioni dei posti vacanti sui punti del reticolo cristallino, che sono $N + n_v$ (entropia configurazionale). Il peso statistico $W(n_v)$ è dunque il numero dei modi in cui è possibile disporre gli n_v posti vacanti sulle $N + n_v$ posizioni reticolari disponibili, ossia al numero di combinazioni di $N + n_v$ elementi in gruppi di n_v elementi ciascuno (*Appendice A*):

$$\begin{aligned} \Delta F(n_v) &= n_v\epsilon_v - Tk\ln W(n_v) = \\ &= n_v\epsilon_v - Tk\{\ln(N+n_v)! - \ln N! - \ln n_v!\} \approx \\ &\approx n_v\epsilon_v - Tk\{(N+n_v)\ln(N+n_v) - N\ln N - n_v\ln n_v\} \end{aligned} \qquad [1.159]$$

La concentrazione all'equilibrio termodinamico si trova annullando la derivata di ΔF rispetto a n_v:

$$\left(\frac{\partial \Delta F(n_v)}{\partial n_v}\right)_T = \epsilon_v - Tk\{\ln(N+n_v) - \ln n_v\} = 0 \quad [1.160]$$

da cui infine la concentrazione di posti vacanti all'equilibrio:

$$\frac{n_v}{N+n_v} \approx \frac{n_v}{N} \approx e^{-\epsilon_v/kT} \quad [1.161]$$

Il numero di posti vacanti cresce rapidamente al crescere di T ed è tanto maggiore quanto più piccola è l'energia spesa per formarne uno. Se $\epsilon_v \approx 1$ eV e $T = 10^3$ K si ha $n_v/N \approx e^{-12} \approx 10^{-5}$.

Il calcolo della concentrazione di atomi interstiziali in equilibrio termodinamico è analogo a quello ora sviluppato; all'esponente si avrà l'energia ϵ_i necessaria per creare un interstiziale, e N rappresenterà le possibili posizioni interstiziali disponibili. Nei vari tipi di solido ϵ_i può essere maggiore di ϵ_v, oppure minore; di conseguenza in un dato solido prevarrà la concentrazione del tipo di imperfezione alla quale corrisponde il valore inferiore dell'energia di creazione.

Nei solidi reali, a temperature non elevate, la concentrazione delle imperfezioni presenti può essere molto superiore a quella prevedibile in base alle condizioni di equilibrio, a causa della bassa mobilità delle imperfezioni stesse. Infatti, la mobilità decresce esponenzialmente al diminuire della temperatura; se il cristallo è ottenuto per raffreddamento dal fuso, una parte dell'alto numero di posti vacanti e di interstiziali presenti al di sotto della temperatura di fusione resta intrappolata (*congelata*) nel reticolo per tempi molto lunghi, in una configurazione metastabile.

1.8
Sistemi quantistici

Tutti i sistemi fisici obbediscono alle leggi della meccanica quantistica. La trattazione classica, come è noto, fornisce solo una descrizione approssimata, utile e talvolta adeguata. Secondo la meccanica quantistica lo stato di un sistema non è più determinato dal set di valori delle variabili canoniche (q, p) delle particelle costituenti, perché il principio di indeterminazione vieta la conoscenza simultanea dei valori di una coppia di variabili coniugate (ad esempio le q_x e p_x della i-esima particella); di conseguenza il concetto di spazio delle fasi classico diventa inapplicabile. Anche l'energia del sistema non varia necessariamente con continuità, come per i sistemi classici, ma può assumere solo valori definiti (autovalori), distribuiti in modo discreto in certi intervalli dello spettro, o in modo continuo in altri; si pensi ad esempio allo

spettro discreto e a quello continuo nel caso degli atomi. Le relazioni fondamentali derivate nell'ambito della M.S. classica tuttavia mantengono la loro validità anche nella descrizione delle proprietà statistiche e termodinamiche dei sistemi quantistici, una volta introdotti i cambiamenti necessari.

Qui non esporremo la M.S. quantistica nella sua formulazione generale, ci limiteremo a dare le espressioni delle funzioni statistiche per i sistemi quantistici, in particolare quella per la funzione di distribuzione canonica. Esse possono essere assunte come ipotesi di lavoro giustificate a posteriori dal fatto che portano a risultati in accordo con i dati sperimentali, anche se in linea di principio dovrebbero essere dedotte dalla meccanica quantistica applicata ai sistemi di molte particelle; i tentativi esistenti di derivazione tuttavia non sono del tutto soddisfacenti; quindi, anche per ragioni di semplicità, conviene accontentarsi di un approccio euristico. Limitiamoci ad accennare all'ipotesi che può essere assunta come basilare: la M.S. classica può essere derivata dall'ipotesi di uguale probabilità a priori, in base alla quale tutte le regioni accessibili dello spazio delle fasi hanno uguale probabilità di realizzarsi come microstati di un sistema in equilibrio termodinamico; la M.S. quantistica si basa sull'ipotesi che tutti gli stati quantici (nel senso sotto illustrato) abbiano uguale probabilità, e *fasi a caso* della funzione d'onda complessa che descrive lo stato.

Secondo la meccanica quantistica il microstato di un sistema di N particelle è determinato assegnando il vettore di stato Ψ nello spazio di Hilbert; nella rappresentazione più comunemente usata, quella di Schrödinger, il vettore di stato è funzione delle variabili di posizione q delle particelle del sistema, del tempo, ed eventualmente delle variabili discrete σ che descrivono lo stato di spin delle particelle. Nell'approssimazione non relativistica la Ψ è soluzione dell'equazione di Schrödinger, che in linea di principio si può scrivere, nota l'hamiltoniana $\mathcal{H}(q,p;t)$ del sistema, e si può risolvere una volta note le condizioni iniziali. Di fatto in un sistema macroscopico di particelle interagenti questo non è possibile, per considerazioni analoghe a quelle illustrate per il caso di sistemi classici, ed è necessario introdurre i concetti della M.S.

Per la descrizione delle proprietà dei sistemi macroscopici in equilibrio termodinamico è sufficiente assumere che l'hamiltoniana sia indipendente dal tempo e che i possibili microstati, corrispondenti al macrostato del sistema, siano autostati stazionari, descritti da autofunzioni $\Psi_{i,\alpha}(q,\sigma)$ della hamiltoniana, alle quali corrispondono autovalori E_i dell'energia; l'indice i dell'autofunzione è il numero quantico

che indica l'autovalore dell'energia; l'indice α congloba gli altri numeri quantici che caratterizzano lo stato e che corrispondono a valori di altre grandezze fisiche, ossia agli autovalori degli operatori che commutano con $\mathcal{H}$ (per esempio i momenti angolari se $\mathcal{H}$ ha simmetria sferica); se g_i differenti autofunzioni, con differenti valori di α, corrispondono allo stesso autovalore E_i, si dice che l'autovalore è g_i volte *degenere*. Come si è detto lo spettro degli autovalori può essere sia discreto sia continuo. In un sistema macroscopico anche nel primo caso gli autovalori E_i sono distribuiti in modo denso, ossia la differenza fra uno di essi e il successivo è estremamente piccola (spettro quasi-continuo dell'energia). Lo si può capire facilmente nel limite di un sistema ideale, nel quale anche l'energia delle singole particelle sia quantizzata secondo autovalori ϵ_j; l'energia totale del sistema è ripartita in un numero grande di modi fra le diverse particelle ($E_i = \sum_{j=1}^{N} n_j \epsilon_j$ dove n_j è il numero di particelle con energia ϵ_j e $\sum_j n_j = N$); poiché per N grande $E \gg \epsilon_j$, è evidente che scegliendo in tutti i modi possibili la somma al secondo membro si ottiene un numero enorme di valori dell'energia totale E_i, che di conseguenza devono essere prossimi gli uni agli altri. Si può dimostrare che il numero di livelli che cadono in un intervallo δE aumenta col numero di particelle del sistema secondo una legge esponenziale. Con uno spettro quasi continuo si usano le normali operazioni di derivazione e di integrazione.

Se le particelle che formano il sistema sono identiche la Ψ deve essere tale da non consentire che sperimentalmente sia rivelabile una differenza quando si opera uno scambio fra una qualsiasi coppia di particelle. In particolare il modulo di Ψ al quadrato, che dà la densità di probabilità di trovare particelle in funzione delle coordinate di spazio e di spin deve essere invariante rispetto alle permutazioni delle coordinate stesse. In conseguenza di ciò si hanno due tipi di vettori di stato; il sistema è descritto da un vettore di stato *simmetrico* se la Ψ resta invariata per scambio di una coppia , o da un vettore di stato *antisimmetrico* se la Ψ cambia di segno sotto la stessa operazione:

$$\Psi(q_i, \sigma_i; q_j, \sigma_j)_S = \Psi(q_j, \sigma_j; q_i, \sigma_i)_S \tag{1.162}$$

$$\Psi(q_i, \sigma_i; q_j, \sigma_j)_A = -\Psi(q_j, \sigma_j; q_i, \sigma_i)_A \tag{1.163}$$

Il carattere simmetrico o antisimmetrico dipende dalla natura delle particelle. Si può dimostrare nell'ambito della teoria quantistica dei campi che i sistemi di particelle con spin intero o nullo (fotoni, fononi, mesoni) sono descritti da vettori di stato del primo tipo, mentre se lo spin delle particelle è semi-intero $(1/2\,, 3/2\,, \ldots)$ (elettroni, protoni,

neutroni, muoni, quark), i vettori di stato appropriati sono quelli del secondo tipo. Nel caso di oggetti composti da n particelle di spin $1/2$, se n è pari vale la [1.162] (ad esempio il nucleo dell'elio 4), mentre se n è dispari vale [1.163] (ad esempio il nucleo dell'elio 3). Il tipo di simmetria della Ψ ha una profonda influenza sulle proprietà statistiche dei sistemi di particelle identiche; l'argomento verrà trattato nel par. 1.10 per il caso dei sistemi ideali.

Schematizzando, gli effetti quantistici sono di due tipi: l'esistenza di uno spettro discreto dell'energia e la simmetria del vettore di stato rispetto allo scambio di particelle identiche.

Le funzioni statistiche vanno dunque ridefinite per i sistemi quantistici; la relazione fra esse e le variabili termodinamiche (U, S, F, C_V, ...) sono invece formalmente le stesse trovate nella M.S. classica.

1.8.1. Funzioni statistiche quantistiche

Il numero $\Gamma(E)$ di stati di energia $\leq E$ secondo la meccanica quantistica è individuato direttamente, senza le complicazioni che nella M.S. classica avevano portato all'introduzione di un fattore per tenere conto della indistinguibilità delle particelle e della dimensione delle celle nello spazio delle fasi (cfr. par. 1.2.2 e l'espressione [1.8]). Il presupposto indispensabile è la conoscenza degli autovalori dell'energia E_i e della degenerazione g_i di ogni livello.

Scegliendo lo zero dell'energia in modo che tutti gli autovalori siano positivi ($0 \leq E_1 < E_2 < ... < E_i ...$) si ha:

$$\Gamma(E; V, N) = \tag{1.164}$$
$$= \sum_{0 \leq E_i \leq E} g_i \text{ (somma su tutti gli stati di energia } E_i \leq E)$$

Se gli autovalori E_i, come accade nei sistemi macroscopici reali, sono molto prossimi, così da formare una distribuzione quasi-continua (spettro quasi-continuo), si definisce, in luogo del grado di degenerazione g_i, la densità di stati $g(E)$, o $d\Gamma(E)/dE$, tale che

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE}\, dE \equiv g(E) dE = \tag{1.165}$$
$$= \text{numero di stati con energia nell'intervallo fra } E \text{ ed } E + dE$$

Allora la somma in [1.164] è approssimata dall'integrale:

$$\Gamma(E) = \int_0^E \frac{d\Gamma(E)}{dE}\, dE \equiv \int_0^E g(E) dE \tag{1.166}$$

Spesso, e in particolare nei sistemi a particelle indipendenti, indicheremo con $g(E)$ la densità di stati.

Il numero di stati quantici nell'intervallo $\tilde{E}$, $\tilde{E} + \delta E$ è dato, come nella [1.10], da

$$\Delta\Gamma(\tilde{E}) = \left(\frac{d\Gamma(E)}{dE}\right)_{\tilde{E}} \delta E \tag{1.167}$$

e rappresenta il peso statistico nell'insieme microcanonico. Sia Γ che $\Delta\Gamma$ sono evidentemente adimensionali.

Per l'entropia statistica vale ancora la relazione di Boltzmann [1.80] o [1.88]. Poiché Γ, come $\Delta\Gamma$, non può essere inferiore all'unità, l'entropia non può essere negativa. Il terzo principio della termodinamica scende direttamente dalla M.S. quantistica se $\Gamma \to 1$ per $T \to 0$ K (cfr. discussione al par. 1.5.2). L'espressione dell'entropia tramite le funzioni statistiche quantistiche evita automaticamente anche il paradosso di Gibbs perché il conteggio corretto degli stati è implicito nella definizione di Γ e non è necessaria la correzione nota come conteggio di Boltzmann (cfr. parr. 1.2.2 e 1.10.3).

La funzione di distribuzione canonica, o di Gibbs, è formalmente identica a quella classica, tenuto conto del fatto che ogni microstato è uno stato quantico, descritto da una delle autofunzioni $\Psi_{i,\alpha}$ della hamiltoniana, corrispondente all'autovalore E_i:

$$\rho(i,\alpha) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \tag{1.168}$$

α denota uno dei g_i stati che corrispondono all'autovalore E_i; in seguito questo indice verrà taciuto, restando inteso che la ρ dà la densità di probabilità di trovare il sistema in uno stato quantico e non quella di avere un dato autovalore dell'energia. $\beta = 1/kT$ e Z è la funzione di partizione quantistica, o somma sugli stati, e garantisce la normalizzazione della funzione di distribuzione:

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\beta E_i}; \; Z = \int_0^{\infty} \frac{d\Gamma}{dE} e^{-\beta E} dE \tag{1.169}$$

La prima somma va fatta *su tutti gli stati quantici,* non solo sugli autovalori E_i, quindi, in caso di degenerazione, lo stesso termine $\exp(-\beta E_i)$ va sommato g_i volte, in relazione ai numeri quantici α che denotano tutte le $\Psi_{i,\alpha}$ che corrispondono allo stesso autovalore E_i; la seconda somma va fatta sugli autovalori. L'integrale approssima la somma nel caso di spettro quasi-continuo.

La distribuzione di probabilità per l'energia è data dal prodotto del fattore di Boltzmann, cioè della densità di probabilità che il sistema si trovi in uno degli stati di energia E_i, per la densità degli stati intorno a E_i (o per il fattore di degenerazione g_i):

$$W(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \left(\frac{d\Gamma}{dE} \right)_{E_i} \tag{1.170}$$

Il valor medio dell'energia si calcola moltiplicando i valori possibili per la densità di probabilità ad essi relativa, e sommando, o integrando:

$$\overline{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{Z} \tag{1.171}$$

Anche in questo caso la somma va fatta su tutti gli stati.

Tramite la funzione di partizione si ottiene ancora [1.91] l'energia libera F:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta E_i} \tag{1.172}$$

Questa, come nella M.S. classica, è la base per le applicazioni termodinamiche della distribuzione di Gibbs.

1.8.2. Particella in una scatola: limite classico di $\Gamma(E)$

Si è visto nel par. 1.2.2 che, affinché la descrizione classica non sia in contrasto con quella quantistica, è necessario definire nello spazio delle fasi una cella minima di volume h^s (s è il numero di gradi di libertà del sistema) all'interno della quale due stati, per il principio di indeterminazione, non sono distinti. Le funzioni della M.S. classica di conseguenza sono state corrette con il fattore moltiplicativo h^{-s} (o h^{-sN}, se s è il numero di gradi di libertà per particella). Verifichiamo a posteriori in un caso specifico che questo fattore garantisce il limite classico di $\Gamma(E)$ quantistico.

Consideriamo una particella di massa m in una scatola cubica di lato l, in assenza di potenziale. Risolvendo l'equazione di Schrödinger si ottengono i livelli energetici:

$$\epsilon(n_1, n_2, n_3) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{h^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (n_i \geq 0) \tag{1.173}$$

ogni terna (n_1, n_2, n_3) definisce uno stato; $k = 2\pi/\lambda$ è il numero d'onda associato alla particella. Notiamo che per atomi e molecole è $m >$

10^{-24} grammi, $h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ erg · sec, quindi la spaziatura in energia fra i livelli, per un volume macroscopico, è molto piccola; per i livelli più bassi è dell'ordine di 10^{-18} eV e decresce al crescere dell'energia; per gli elettroni la spaziatura è maggiore, in relazione alla minore massa ($m_e \leq 10^{-3}\, m$), rimanendo sempre molto piccola rispetto all'energia termica media, che è dell'ordine di 10^{-4} eV per grado.

Il numero di stati quantici con energia inferiore ad ϵ, supposto sufficientemente grande, si calcola osservando che ogni terna (n_1, n_2, n_3) corrisponde ad un punto del primo ottante nello spazio definito da tre assi cartesiani ortogonali; il numero di punti contenuti in un ottavo di una sfera di raggio $R = (8ml^2\epsilon/h^2)^{1/2}$ dà il risultato cercato:

$$\Gamma_q(\epsilon) = \frac{1}{8}\,\frac{4}{3}\,\pi\left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{4}{3}\,\pi\,\frac{V}{h^3}\,(2m\epsilon)^{3/2} \tag{1.174}$$

La densità di stati è

$$\frac{d\Gamma_q(\epsilon)}{d\epsilon} = 2\pi\,\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2} \equiv g(\epsilon) \tag{1.175}$$

Questo risultato è applicabile nella trattazione quantistica del modello degli elettroni liberi nei metalli (par. 1.10.4), ove si tenga conto di un fattore 2 dovuto alla degenerazione di spin.

Il numero di stati nel caso classico (senza la correzione h^{-s}, con $s = 3$) si ottiene calcolando nello spazio delle fasi della particella il volume corrispondente a $H(q,p) = 1/2m\,(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leq \epsilon$ e tenendo conto del volume della scatola:

$$\Gamma_{cl}(\epsilon) = V\,\frac{4}{3}\,\pi(2m\epsilon)^{3/2} \tag{1.176}$$

Confrontando le due espressioni ottenute [1.174] e [1.176] si ha $\Gamma_q = \Gamma_{cl}/h^3$; quindi si verifica che per avere la corretta corrispondenza fra la trattazione classica e quella quantistica è necessario che il volume nello spazio delle fasi venga diviso per h^3.

1.9
Applicazioni della distribuzione canonica a sistemi quantistici semplici

Nel paragrafo precedente sono raccolte le formule per il calcolo delle funzioni termodinamiche dei sistemi quantistici. Gli ingredienti indispensabili sono lo spettro dell'energia degli stati stazionari del sistema,

ossia i valori permessi, e il grado di degenerazione, o la densità degli stati. Come nel caso classico i calcoli per ottenere questi dati sono estremamente complessi quando la hamiltoniana del sistema contiene termini di interazione fra le particelle, quindi in generale nei sistemi macroscopici reali. In una trattazione elementare conviene limitarsi a considerare esempi semplici, di una particella in equilibrio con un termostato, o di un gas ideale, nel quale l'interazione è considerata trascurabile; in quest'ultimo caso, come si è detto (par. 1.8), assume un ruolo determinante il tipo di simmetria delle autofunzioni che caratterizzano lo stato del sistema.

In pratica spesso si ha a che fare con particelle per le quali alcuni gradi di libertà possono essere trattati classicamente; è questo ad esempio il caso dei gradi di libertà traslazionali di atomi e di molecole in un gas, per i quali mantiene la sua validità la trattazione classica sviluppata nel par. 1.7.1. In altri casi (rotazioni, vibrazioni) è necessario tener conto della quantizzazione dell'energia. Esaminiamo inizialmente qualche caso significativo di sistemi formati da una sola particella in equilibrio con un termostato; fisicamente questi sistemi descrivono le proprietà di sistemi ideali di più particelle nei quali non ha influenza l'indistinguibilità (par. 1.10.3). Più avanti si studieranno le proprietà dei gas ideali quantistici.

1.9.1. Rotatore rigido unidimensionale

Consideriamo le proprietà rotazionali di un gas ideale di molecole biatomiche. Trascurando l'effetto dell'indistinguibilità, ogni molecola, assimilabile a un rotatore rigido, può essere considerata un sistema a sé stante in equilibrio alla temperatura T con il resto del gas; si può dunque assumere la distribuzione canonica. Dalla meccanica quantistica sappiamo che i livelli energetici rotazionali sono quantizzati secondo la relazione:

$$\epsilon_{rot}(j) = \frac{\hbar^2}{2I}\, j(j+1) \qquad [1.177]$$

dove $j = 0, 1, 2, ...$ è il numero quantico rotazionale e I il momento d'inerzia rispetto ad uno degli assi principali perpendicolari all'asse molecolare; supponiamo che il momento d'inerzia rispetto all'asse molecolare sia nullo. Il grado di degenerazione di ogni livello è $g_j = 2j + 1$, perché gli stati corrispondenti ad uno stesso j e ad uno stesso $\epsilon_{rot}(j)$ sono distinti dai valori possibili della componente $j_z = -j, -j + 1, ..., j - 1, j$.

La funzione di partizione è:

$$z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\Big[-\beta\frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)\Big] \tag{1.178}$$

Si è usato il simbolo minuscolo z_{rot} per indicare che ci si riferisce ad una sola particella. Introducendo un parametro Θ_r detto *temperatura caratteristica rotazionale* la [1.178] si riscrive in forma più compatta:

$$z_{rot} = \sum_{j}(2j+1)\exp\Big[-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}\Big], \quad \Theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik} \tag{1.179}$$

La serie converge ma non è sommabile e deve essere calcolata numericamente. È interessante calcolare il limite per basse temperature e il limite classico.

Per $T \to \infty$ ($T \gg \Theta_r$) la serie può essere approssimata da un integrale, dove j è considerata una variabile continua:

$$z_{rot} \approx \int_0^{\infty}(2j+1)\exp\Big[-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}\Big]\,dj \tag{1.180}$$

ponendo $x \equiv j(j+1)$, quindi $dx = (2j+1)dj$, si ha:

$$z_{rot} \approx \int_0^{\infty}\exp\Big(-x\frac{\Theta_r}{T}\Big)\,dx = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{1}{k\beta\Theta_r} \tag{1.181}$$

È immediato derivare il valore dell'energia media e del calore specifico associati ai gradi di libertà rotazionali:

$$\overline{\epsilon_{rot}} = -\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial\beta} = \frac{1}{\beta} = kT; \quad c_{V,rot} = k \tag{1.182}$$

Si sono ritrovati così i risultati [1.110] derivati, per i contributi rotazionali in una molecola biatomica, dalla legge di equipartizione, che dunque è giustificata nel limite $T \to \infty$; la molecola biatomica era stata appunto assimilata ad un rotatore rigido. La spaziatura fra i livelli rotazionali ($\approx \hbar^2/I \approx k\Theta_r$) è piccola rispetto all'energia termica media ($\approx kT$), così che l'energia può essere considerata una variabile continua, come nel caso classico.

Nel limite per basse temperature ($T \ll \Theta_r$) si possono trascurare nella somma [1.179] i contributi dei livelli superiori al secondo ($j \geq 2$). Si può valutare che per $T \approx \Theta_r$ la probabilità di occupazione del

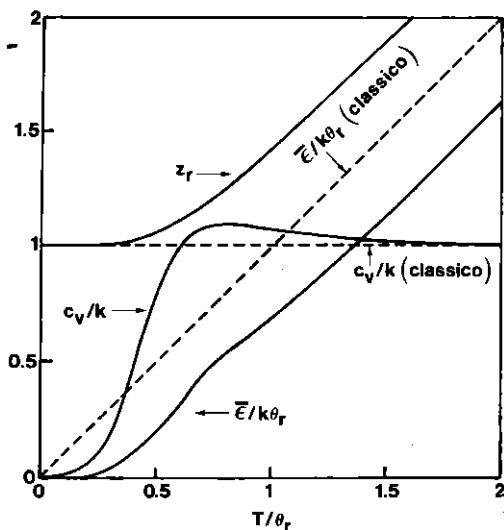
secondo livello eccitato ($j = 2$) è inferiore all'uno per cento; allora, per $T \to 0$ il rotatore si comporta come un sistema a due livelli, già discusso (in assenza di degenerazione) nel par. 1.7.3.

[1.183] $$\lim_{T \to 0} z_{rot} \approx 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right)$$

[1.184] $$\overline{\epsilon_{rot}} = -\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial \beta} \approx -6k\Theta_r \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right)$$

[1.185] $$c_{V,rot} \approx 12k \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right)$$

Evidentemente $c_{V,rot} \to 0$ per $T \to 0$, in accordo con il terzo principio (fig. 1.6).

FIGURA 1.6
Funzioni termodinamiche di un rotatore rigido quantistico, in funzione di T/Θ_r (molecole biatomiche eteronucleari)

Il calore specifico a partire da $T = 0$ K cresce seguendo una legge sostanzialmente esponenziale; la crescita si attenua fino a che $c_{V,rot}$

raggiunge un massimo uguale a 1,1 k per $T = 0,81\Theta_r$, quindi tende asintoticamente dall'alto al valore classico k. Θ_r rappresenta qualitativamente la temperatura alla quale il calore specifico incomincia ad allontanarsi dal valore classico. Per molecole biatomiche $I = m_{rid}d^2$, dove d è la distanza internucleare all'equilibrio e $m_{rid} = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$; in generale Θ_r è piccolo: Θ_r (CO) = 2,8 K; Θ_r (Cl_2) = 0,35 K; Θ_r (K_2) = 0,08 K; di conseguenza in tutto il dominio di esistenza dei gas biatomici i calori specifici rotazionali e più in generale le funzioni termodinamiche rotazionali sono ben approssimate dalle funzioni classiche. Fanno eccezione l'idrogeno (Θ_r (H_2) = 85,5 K) e gli idruri, come si è detto nel par. 1.6.3, ai quali alle basse temperature si deve applicare la trattazione sopra sviluppata.

Nel caso di molecole omonucleari e omoisotopiche, come H_2 e D_2, bisogna inoltre tenere conto dell'effetto dell'identità dei due nuclei sugli stati rotazionali, in modo che sia garantita la corretta simmetria della funzione d'onda complessiva rispetto allo scambio dei due nuclei. Questo effetto quantistico esiste anche nelle molecole più pesanti, per le quali però è sufficiente l'approssimazione classica.

Si è detto nel par. 1.6.3 che il momento d'inerzia rispetto all'asse molecolare è piccolo e che il suo effetto può essere trascurato. La struttura dei livelli rotazionali giustifica questa affermazione; infatti, se $I \to 0$, dalla [1.173] si vede che la spaziatura fra il livello fondamentale ($j = 0$) e il primo eccitato ($j = 1$) tende a ∞; di conseguenza nella z domina il primo termine, indipendente da T. Si può dire anche, più correttamente, che i momenti angolari degli elettroni e dei nuclei non sono coinvolti nelle transizioni rotazionali.

1.9.2. Oscillatore lineare armonico

L'esempio dell'oscillatore armonico è utile per descrivere le proprietà termodinamiche di sistemi fisici importanti, come le molecole biatomiche e i solidi nell'approssimazione di Einstein. Una molecola biatomica infatti, come si è detto, dal punto di vista vibrazionale è descritta da un oscillatore lineare armonico, mentre un solido di N atomi, nel modello di Einstein (1907), è assimilabile ad una collezione di $3N$ oscillatori lineari armonici che oscillano con la stessa frequenza.

I livelli energetici vibrazionali, non degeneri, sono quantizzati secondo la relazione:

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad [1.186]$$

dove $n = 0, 1, 2, ...$ è il numero quantico vibrazionale e ν è la frequenza

classica. Nel caso di una molecola biatomica $\nu = (1/2\pi)\sqrt{c/m_{rid}}$, dove c è la costante di forza (par. 1.6.3).

Consideriamo un oscillatore in equilibrio con un termostato alla temperatura T. La funzione di partizione si ottiene dalla somma della serie geometrica di ragione $e^{-\beta h\nu}$:

[1.187]
$$\begin{aligned} z_{vibr} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = e^{-\beta\, h\nu/2} \sum_n e^{-n\beta h\nu} = \\ &= \frac{e^{-\beta\, h\nu/2}}{1 - e^{\beta h\nu}} = \left(2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2}\right)^{-1} \end{aligned}$$

Le funzioni termodinamiche vibrazionali si ottengono dalla z_{vibr} tramite le consuete relazioni:

[1.188]
$$\begin{aligned} f_{vibr} &= -kT \ln z_{vibr} = kT \ln\left(2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2}\right) = \\ &= \frac{h\nu}{2} + kT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \end{aligned}$$

[1.189]
$$s_{vibr} = -\frac{\partial f_{vibr}}{\partial T} = -k \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) + \frac{\frac{h\nu}{T}}{1 - e^{h\nu/kT}}$$

Si può verificare che l'entropia tende a zero per $T \to 0$ K.

L'energia interna (energia media) può essere calcolata una volta note f_{vibr} e s_{vibr} ($\epsilon_{vibr} = f_{vibr} + T s_{vibr}$), oppure derivando il logaritmo della funzione di partizione, oppure dall'espressione dell'energia media:

[1.190]
$$\overline{\epsilon_{vibr}} = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\beta\epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta\epsilon_n}}$$

Il numeratore è uguale alla derivata rispetto a β del numeratore, con il segno cambiato; tenendo conto della somma [1.187], con qualche calcolo semplice si ottiene:

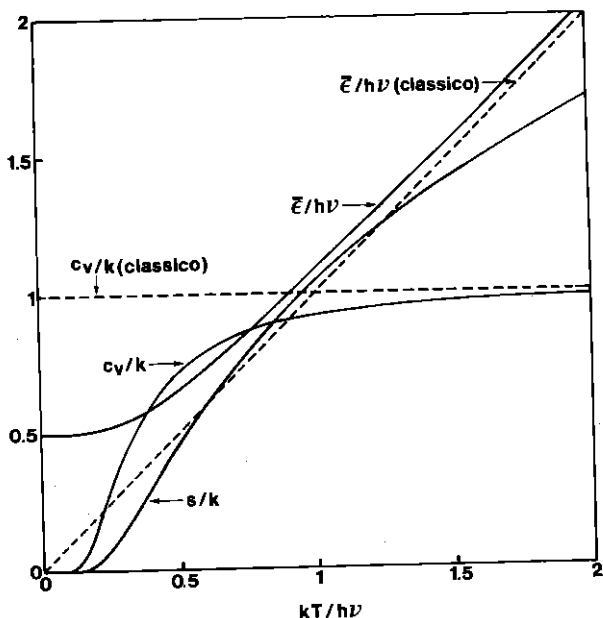
[1.191]
$$\overline{\epsilon_{vibr}} = \frac{h\nu}{2} \coth \frac{\beta h\nu}{2} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{1}{2}k\Theta + \frac{k\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}$$

L'energia media consta di un termine indipendente da T, l'*energia di punto zero* o energia residua, più un termine che dipende dalla temperatura e che caratterizza le proprietà termodinamiche; si riconosce in

quest'ultimo l'espressione trovata da Planck nel suo lavoro fenomenologico sulla quantizzazione dell'energia di un modo del campo elettromagnetico. Nell'ultima espressione della [1.191] si è introdotta la temperatura caratteristica vibrazionale:

$$\Theta \equiv \frac{h\nu}{k} \tag{1.192}$$

Θ separa il range di temperature dove vale il limite classico ($T > \Theta$) da quello dove diventano rilevanti gli effetti quantistici ($T < \Theta$).

FIGURA 1.7
Funzioni termodinamiche di un oscillatore lineare armonico quantistico, in funzione di T/Θ

Derivando rispetto a T l'energia media si ottiene il calore specifico a volume costante:

$$c_{V,vibr} = k\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT}-1\right)^2} = k\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{\left[e^{\Theta/T}-1\right]^2} \tag{1.193}$$

Per $T = \Theta$ si ha $c_{V,vibr}(\Theta) \approx 0,93\,k$, cioè il calore specifico è prossimo al valore classico. Fu proprio Einstein a pubblicare per la prima volta, nel 1907, la curva [1.193] di $c_V(T)$ e a confrontarla con i valori sperimentali del calore specifico del diamante. Nel par. 3.9.1 si discuterà l'insufficienza del modello di Einstein in prossimità di $T = 0$ K.

Nella figura 1.7 è riportato l'andamento in funzione della temperatura di alcune funzioni termodinamiche dell'oscillatore armonico.

È facile verificare che nel limite $T \to \infty (\Theta/T \to 0)$ l'energia media tende al valore classico kT, a meno dell'energia di punto zero $h\nu/2$:

$$\lim_{T\to\infty} \overline{\epsilon_{vibr}} \approx \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = \frac{h\nu}{2} + kT \tag{1.194}$$

Il calore specifico di conseguenza tende al valore classico k.

Più significativo è il limite alle basse temperature ($e^{h\nu/kT} \gg 1$):

$$\lim_{T\to 0} \overline{\epsilon_{vibr}} = \frac{h\nu}{2} + h\nu e^{-h\nu/kT} \tag{1.195}$$

l'energia media si riduce all'energia di punto zero a $T = 0$ K e da questo valore, al crescere di T, aumenta molto lentamente, secondo l'esponenziale $\exp(-h\nu/kT)$; la crescita è tanto più lenta quanto più grande è la frequenza dell'oscillatore, ossia quanto più grande è Θ.

Il calore specifico tende a zero, in accordo con il terzo principio e, a partire da $T = 0$ K, cresce lentamente seguendo una legge sostanzialmente esponenziale; derivando la [1.195] rispetto a T si ha:

$$\lim_{T\to 0} c_{V,vibr} = k\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-h\nu/kT} \tag{1.196}$$

Per $T \ll \Theta$ dunque il calore specifico vibrazionale è molto piccolo; questo corrisponde a dire che l'energia non cresce apprezzabilmente all'aumentare di T, ossia che il grado di libertà vibrazionale è congelato alle basse temperature (par. 1.6.3); $T \ll \Theta$ equivale [1.191] a $kT \ll h\nu$, ossia al fatto che l'energia termica media è molto minore dell'energia necessaria per portare l'oscillatore dallo stato fondamentale al primo stato eccitato. La temperatura caratteristica vibrazionale della maggior parte delle molecole biatomiche è superiore al migliaio di gradi, a causa della grande intensità del legame covalente o ionico e dell'andamento ripido dell'energia repulsiva che si esercitano tra gli atomi:

- Θ (H_2) = 6.140 K; Θ(HCl) = 4.300 K; Θ(N_2) = 3.340 K;

- $\Theta(HBr) = 3.700$ K; $\Theta(CO) = 3.120$ K; $\Theta(NO) = 2.470$ K;
- $\Theta(O_2) = 2.260$ K; $\Theta(Cl_2) = 810$ K; $\Theta(K_2) = 140$ K.

Temperature caratteristiche di 10^3-10^4 K corrispondono a frequenze di circa 10^{14}-10^{15} cicli al secondo. Questi alti valori spiegano perché, salvo qualche eccezione, anche ben al di sopra della temperatura ambiente nelle molecole il grado di libertà vibrazionale sia congelato e i contributi al calore specifico dei gas vengano solo dall'energia traslazionale e da quella rotazionale.

Osserviamo che la trattazione quantistica è indispensabile quando la frequenza è sufficientemente alta e la temperatura sufficientemente bassa. Per corpi macroscopici a qualunque temperatura la discontinuità nello spettro dell'energia e le sue conseguenze sulle funzioni termodinamiche non sono osservabili; ad esempio è facile calcolare che per una massa di un kg che oscilli con un'ampiezza di un cm e una frequenza di un ciclo al secondo un quanto di energia vibrazionale corrisponde a circa 10^{-30} dell'energia totale, una frazione troppo piccola per essere rilevabile sperimentalmente.

1.10
Gas ideali quantistici

Consideriamo un sistema di N particelle identiche. Se l'interazione fra di esse è così debole da poter essere trascurata (gas ideale), ciascuna particella è caratterizzata, nel caso stazionario, dai suoi autostati $\psi_{i\alpha}(q, \sigma)$, detti *spin orbitali* e dai corrispondenti autovalori dell'energia ϵ_i; q e σ sono le variabili di posizione e di spin della particella singola considerata; α indica gli altri numeri quantici che caratterizzano lo stato di energia ϵ_i. Autostati e autovalori si ottengono dall'equazione di Schrödinger relativa alla particella. Il vettore di stato Ψ dell'intero sistema è espresso da *opportune* somme di prodotti delle ψ delle particelle costituenti; opportune nel senso specificato al par. 1.8, ossia tali che risulti $\Psi = \Psi_S$ per particelle a spin intero o nullo [1.162] e $\Psi = \Psi_A$ per particelle a spin semiintero [1.163]. Ad esempio, nel caso di due particelle, si ha:

$$\begin{aligned}
&\Psi(q_1, \sigma_1; q_2, \sigma_2)_S = \\
&= \psi_{i,\alpha}(q_1, \sigma_1)\, \psi_{i',\alpha'}(q_2, \sigma_2) + \psi_{i,\alpha}(q_2, \sigma_2)\, \psi_{i',\alpha'}(q_1, \sigma_1) \\
&\Psi(q_1, \sigma_1; q_2, \sigma_2)_A = \\
&= \psi_{i,\alpha}(q_1, \sigma_1)\, \psi_{i',\alpha'}(q_2, \sigma_2) - \psi_{i,\alpha}(q_2, \sigma_2)\, \psi_{i',\alpha'}(q_1, \sigma_1)
\end{aligned} \qquad [1.197]$$

Poiché secondo la meccanica quantistica le particelle identiche sono indistinguibili, ogni stato quantico dell'intero sistema è completamente specificato una volta noto il numero $n_{i\alpha}$ di particelle che si trovano in ogni stato $\psi_{i,\alpha}$; esso è detto *numero di occupazione*. L'energia dell'intero sistema è allora:

[1.198] $$E = \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha} \epsilon_i$$

La somma è estesa a tutti gli stati di particelle singole; in seguito per semplicità si ometterà l'indice α, restando inteso che la somma va fatta sugli stati e non solo sui livelli. La somma dei numeri di occupazione è uguale al numero di particelle del sistema:

[1.199] $$N = \sum_i n_i$$

I sistemi di particelle descritti da vettori di stato antisimmetrici obbediscono al *principio di esclusione di Pauli*, secondo il quale uno stato quantico non può essere occupato da più di una particella; questa restrizione non vale per i sistemi descritti da vettori di stato simmetrici:

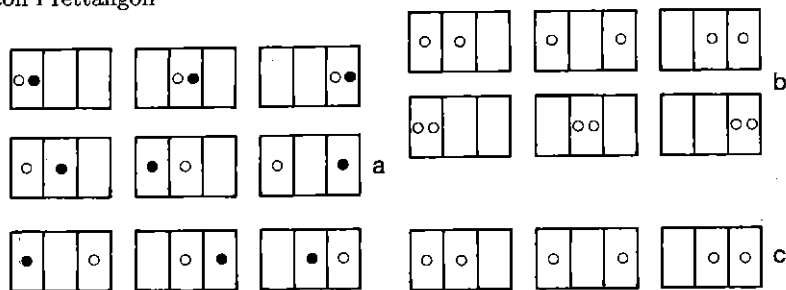
[1.200]
spin semiintero $\rightarrow \Psi_A \rightarrow n_i = 0, 1$ (fermioni)
spin intero o nullo $\rightarrow \Psi_S \rightarrow n_i = 0, 1, 2, ...$ (bosoni)

Questi vincoli sui numeri di occupazione si riflettono sulle proprietà statistiche dei sistemi di particelle identiche, dando origine a espressioni differenti per i numeri medi di occupazione per sistemi all'equilibrio, ossia a differenti *distribuzioni statistiche*: le particelle a spin semiintero seguono la statistica di Fermi-Dirac e sono dette *fermioni*; quelle a spin intero o nullo seguono la statistica di Bose-Einstein e sono dette *bosoni*.

La derivazione delle due leggi di distribuzione statistica per un gas ideale di fermioni e di bosoni può essere ottenuta partendo dall'insieme grancanonico. Qui diamo invece la derivazione elementare, come per il corrispondente caso classico (par. 1.3.2), partendo dal postulato che la distribuzione corrispondente al numero massimo di microstati è la distribuzione più probabile e descrive il macrostato del sistema in equilibrio termodinamico.

Si può vedere con un esempio semplice che il numero di modi di occupare diversi stati dipende dalla natura delle particelle. Consideriamo tre stati, rappresentiamoli con tre rettangoli e vediamo il numero di modi differenti di distribuire due particelle sui tre stati. Se le particelle

sono distinguibili non esistono limitazioni sul numero di occupazione, come si è visto nel caso della statistica di Maxwell-Boltzmann, e si hanno 9 possibili modi; se le particelle sono bosoni, indistinguibili ma senza vincoli sul numero di occupazione, il numero di modi è 6; nel caso di due fermioni si hanno solo 3 modi, perché vale il principio di Pauli (fig. 1.8).

FIGURA 1.8
Diversi modi in cui tre stati possono essere occupati da due particelle identiche. a: distinguibili; b: bosoni; c: fermioni. Gli stati sono rappresentati con i rettangoli

1.10.1. Distribuzione di Fermi-Dirac

La statistica per un gas ideale di fermioni è stata proposta da Enrico Fermi (1901-1954) nel 1926; in seguito Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) chiarì il suo legame con la meccanica quantistica.

Consideriamo N fermioni non interagenti; ϵ_i siano gli autovalori dell'energia degli stati di particella singola e g_i i corrispondenti gradi di degenerazione. Più accuratamente, poiché in un sistema macroscopico lo spettro praticamente è continuo, bisognerebbe considerare il gruppo degli autovalori in un piccolo intervallo di energia intorno al valore ϵ_i; g_i è allora il numero di stati che corrisponde al gruppo i-esimo. Chiamiamo cella questo gruppo di autovalori e di autostati e N_i il numero di occupazione della cella i- esima; N_i è la somma delle particelle che occupano i g_i autostati. Siano N_i e $g_i \gg 1$, a causa del fatto che la densità dei livelli è elevata. $N_i \leq g_i$, perché per il principio di Pauli ogni stato può ospitare al più un solo fermione. (N.B.: da qui e in seguito N_i non è più il numero di occupazione di uno stato, ma quello di una cella).

Cerchiamo la distribuzione più probabile degli N fermioni, ossia

quella alla quale corrisponde il massimo numero di microstati. Sia W_i il numero di modi di distribuire N_i particelle sui g_i stati della cella i-esima; poiché le particelle sono indistinguibili, un modo differisce da un altro solo quando differisce l'occupazione di almeno uno degli stati. Di conseguenza W_i è dato dal numero di modi di estrarre da g_i elementi gruppi di N_i elementi, ossia dalle combinazioni semplici C_{g_i,N_i} (*Appendice A*):

$$W_i(N_i, g_i) = C_{g_i,N_i} = \binom{g_i}{N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{1.201}$$

Sempre per l'indistinguibilità, lo scambio di particelle fra celle differenti non porta a nuovi microstati; di conseguenza il numero totale di microstati (peso statistico), per la probabilità composta, è

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{1.202}$$

Per trovare la distribuzione più probabile si determina il valore massimo di W, il che equivale a determinare il valore massimo di $\ln W$, al variare dei numeri di occupazione N_i; notiamo che questo equivale alla nota condizione che l'entropia sia massima. È necessario inoltre tener conto del fatto che il numero totale di particelle è $N = \sum_i N_i$ e che l'energia totale è fissata dalla [1.198]. Procedendo con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, si devono uguagliare a zero tutte le derivate della funzione $\ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i \epsilon_i$ rispetto alle variabili N_j, assunte come continue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j}(\ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i \epsilon_i) \approx \\ \approx \Big\{ \frac{\partial}{\partial N_j} \sum_i [\ln g_i! - N_i \ln N_i + N_i - \\ - (g_i - N_i)\ln(g_i - N_i) + (g_i - N_i)] - \\ - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i \epsilon_i N_i \Big\} = - \ln N_j - 1 + 1 + \ln(g_j - N_j) + \\ + 1 - 1 - \alpha - \beta \epsilon_j = \ln \frac{g_j - N_j}{N_j} - \alpha - \beta \epsilon_j = 0 \end{aligned} \tag{1.203}$$

Nella derivazione i logaritmi dei fattoriali sono stati approssimati con la formula di Stirling. I valori di N_j che soddisfano la [1.203] rappresentano i numeri di occupazione medi delle celle nelle condizioni di

equilibrio termodinamico; li indicheremo con $\overline{N}_j$. La [1.203] può essere riscritta così:

$$\frac{g_j - \overline{N}_j}{\overline{N}_j} = \frac{g_j}{\overline{N}_j} - 1 = e^{\alpha+\beta\epsilon_j} \tag{1.204}$$

ossia:

$$\overline{N}_j = \frac{g_j}{e^{\alpha+\beta\epsilon_j} + 1} = \frac{g_j}{e^{\beta(\epsilon_j-\mu)} + 1} \tag{1.205}$$

L'ultima relazione è stata scritta ponendo $\alpha \equiv -\beta\mu$. $\overline{N}_j$ rappresenta il numero medio di occupazione del gruppo di stati nell'intorno di ϵ_j. I parametri β e μ, introdotti attraverso i moltiplicatori di Lagrange, si determinano dalla condizione di normalizzazione e dalla [1.198]:

$$\sum_i \overline{N}_j = \sum_i \frac{g_i}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1} = N \tag{1.206}$$

$$\sum_i \overline{N}_j\epsilon_i = \sum_i \frac{g_i\epsilon_i}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1} = E \tag{1.207}$$

Si può dimostrare, analogamente a quanto si è fatto nel caso della statistica di Boltzmann (par. 1.3.3), che la [1.207] porta all'identificazione $\beta = 1/kT$, dove T è misurata in gradi Kelvin. La [1.206] porta ad individuare μ come il potenziale chimico per particella, che spesso è indicato come il *livello di Fermi*, o energia di Fermi; da essa si ottiene esplicitamente la dipendenza di μ dalla temperatura. (Notiamo che a rigore il potenziale chimico è definito nell'insieme grancanonico, e nella [1.206] al posto di N si dovrebbe scrivere $\overline{N}$.) Al livello di Fermi, dato da μ (T = 0 K) $\equiv \mu_0$, corrisponde la temperatura di Fermi, definita come $T_F \equiv \mu_0/k$. $\alpha = -\mu\beta$ può variare da $-\infty$ a $+\infty$, perché il denominatore della [1.205] è in ogni caso > 1 e $\overline{N}_j$ non diventa mai negativo.

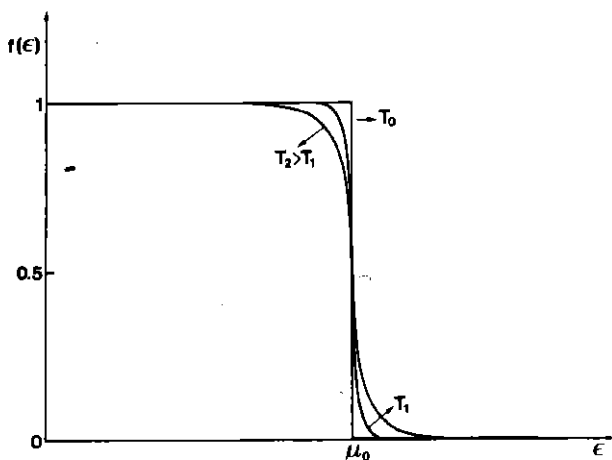
In generale la statistica dei fermioni è presentata, anziché tramite $\overline{N}_j$, scrivendo il numero medio di occupazione *per stato*, ossia la probabilità di occupazione $f(\epsilon_j)$ di uno stato. Poiché i g_j stati che corrispondono alla j-esima cella, ossia al gruppo di livelli nell'intorno di ϵ_j, sono equivalenti, la probabilità di occupazione di ognuno di essi si ottiene semplicemente dividendo $\overline{N}_j$ per g_j:

$$\bar{n} \equiv \frac{\overline{N}_i}{g_j} \equiv f(\epsilon_j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_j - \mu}{kT}\right) + 1}$$

[1.208]

$$\text{oppure } f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$

Infatti, poiché i livelli sono distribuiti in modo quasi continuo, si può lasciar cadere l'indice e scrivere semplicemente $f(\epsilon)$. Questa è la legge di distribuzione di Fermi-Dirac o, più brevemente, di Fermi.

FIGURA 1.9
Funzione di distribuzione di Fermi-Dirac. $T_F \gg T_2 > T_1$. μ_0 è il livello di Fermi a $T = 0$ K; $\mu(T)$, per $T \ll T_F$, differisce di poco da μ_0; la differenza non è percepibile nella figura. L'area intorno a μ_0 dove $f(\epsilon)$ si discosta dalla distribuzione a $T = 0$ K è fortemente accentuata per ragioni grafiche, nella realtà la semilarghezza è dell'ordine di $kT \ll \mu_0$ nei metalli

Dalla [1.208] risulta che μ rappresenta il valore dell'energia al quale la probabilità di occupazione è uguale a 1/2; per $\epsilon < \mu$ si ha $f(\epsilon) > 1/2$, per $\epsilon > \mu$ si ha $f(\epsilon) < 1/2$. Se $T \to 0$ K, per $\epsilon < \mu$ si ha $\exp[(\epsilon - \mu)/kT] \to 0$ e $f(\epsilon < \mu) \to 1$; per $\epsilon > \mu$ si ha $[(\exp(\epsilon - \mu)/kT] \to \infty$ e $f(\epsilon > \mu) \to 0$; allo zero assoluto la [1.208] è quindi una funzione che presenta un gradino per $\epsilon = \mu_0$ (fig. 1.9). Ciò significa semplicemente che per $T = 0$ K i fermioni occupano tutti gli stati di energia $\epsilon \leq \mu_0$ (uno per stato per il principio di Pauli), mentre

gli stati ai quali corrisponde un'energia superiore sono vuoti; una delle caratteristiche della distribuzione di Fermi è di implicare l'esistenza di una elevata energia di punto zero. La seconda caratteristica è la debole dipendenza da T. Al crescere della temperatura $f(\epsilon)$ gradualmente si discosta dalla curva a gradino, con l'arrotondamento degli angoli della funzione di distribuzione, come mostrato in figura 1.9: il cambiamento nella distribuzione dei fermioni ha luogo inizialmente in prossimità di $\epsilon = \mu$, mentre i fermioni a energie inferiori non vengono influenzati dall'aumento di temperatura. Anche $\mu(T)$ si discosta da μ_0 (in genere diminuisce), ma non in modo marcato; solo a temperature molto elevate $\mu(T) \ll \mu_0$ e la distribuzione di Fermi-Dirac, come si vedrà in seguito, si approssima a quella di Boltzmann. Per il calcolo esplicito di $\mu(T)$, quindi di $f(\epsilon)$, è necessario conoscere la densità degli stati (cfr. par. 1.10.4).

Nel caso di distribuzione quasi continua al posto della degenerazione g_i si ha la densità di stati $g(\epsilon)$; $g(\epsilon)d\epsilon$ dà il numero di stati della particella singola nell'intervallo ϵ, $\epsilon + d\epsilon$ e, come g_i, dipende dal sistema fisico considerato. Il numero medio di particelle in questo intervallo è:

$$\bar{n}(\epsilon)d\epsilon = f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \tag{1.209}$$

Le [1.206] e [1.207] si riscrivono allora come integrali:

$$N = \int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \tag{1.210}$$

$$E = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon g(\epsilon)d\epsilon}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \tag{1.211}$$

Qui come altrove abbiamo usato indifferentemente β o $1/kT$. La funzione $g(\epsilon)$ può annullarsi per certi intervalli dello spettro dell'energia; ad esempio $g(\epsilon) = 0$ per $\epsilon < \epsilon_0$, l'energia dello stato fondamentale oppure, come accade negli isolanti e nei semiconduttori, può annullarsi per $\epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2$. In questi casi anche l'integrale da 0 a ϵ_0 e da ϵ_1 ad ϵ_2 è nullo; indicheremo dunque con ϵ_0 il limite inferiore dell'integrale.

Per $T \to 0$ K ($\beta \to \infty$), come si è detto più sopra, le relazioni precedenti si semplificano, perché $f(\epsilon) \to 1$ per $\epsilon < \mu_0$ e tende a zero per $\epsilon > \mu_0$:

$$N = \int_{\epsilon_0}^{\mu_0} f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon + \int_{\mu_0}^{\infty} f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = \int_{\epsilon_0}^{\mu_0} g(\epsilon)d\epsilon \tag{1.212}$$

che definisce il livello di Fermi allo zero assoluto; analogamente:

$$E(T = 0\ \mathrm{K}) = \int_{\epsilon_0}^{\mu_0} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \qquad [1.213]$$

che dà l'energia del sistema allo zero assoluto. Per un sistema di fermioni dunque per $T \to 0$ K l'energia non tende a zero, come nella statistica classica.

Uno dei casi più interessanti di applicazione della statistica di Fermi riguarda il gas elettronico ideale (par. 3.5.5).

La derivazione della funzione di distribuzione è stata fatta nell'ipotesi che il sistema sia ideale e isolato, ossia in assenza di interazioni dirette fra le particelle costituenti e l'ambiente; questo ha permesso di scrivere l'energia come somma dell'energia delle singole particelle [1.198]. A rigore, se l'interazione fosse totalmente assente, il sistema non potrebbe mai passare da uno stato iniziale al di fuori dell'equilibrio allo stato finale di equilibrio, attraverso stati intermedi con W via via crescente. Dobbiamo quindi presupporre che esista fra particelle e ambiente una interazione minima, che consenta alle particelle di passare dall'uno all'altro stato, ma che essa sia così piccola da non inficiare le ipotesi alla base della derivazione.

In conclusione, abbiamo visto che le particelle, a causa della loro identità e della antisimmetria del vettore di stato, anche in assenza di mutue interazioni dirette, esercitano una forte influenza le une sulle altre, perché se una particella occupa uno stato esclude da esso tutte le altre; questa influenza equivale ad una specie di forza repulsiva che può essere così intensa da essere confrontabile colle forze repulsive in un sistema fisico reale.

1.10.2. Distribuzione di Bose-Einstein

La statistica per il gas di fotoni (bosoni di spin uno) è stata introdotta nel 1924 da Satyendra Nath Bose (1884-1974) e generalizzata in seguito da Albert Einstein (1879-1955) a un gas ideale di molecole indistinguibili, ossia di fatto di bosoni identici; a quel tempo infatti il principio di esclusione non era ancora noto e non sarebbe stato possibile sviluppare la statistica per i fermioni.

Sia ancora N_i il numero di particelle nella cella i-esima e g_i il numero di stati che le corrispondono (N_i e $g_i \gg 1$). Trattandosi di bosoni non vale il principio di esclusione e ogni livello ϵ_i può essere occupato da un numero qualsiasi di particelle (N_i maggiore, minore o uguale a g_i). Cerchiamo la distribuzione più probabile, calcolando ancora il numero

massimo di microstati, fissati il numero N di particelle e l'energia totale E.

Il numero di modi W_i di distribuire N_i particelle sui g_i stati è dato dal numero delle permutazioni con ripetizione di (N_i+g_i-1) elementi, di cui N_i uguali fra loro e (g_i-1) uguali fra loro, o, equivalentemente, dalle combinazioni con ripetizione C'_{g_i,N_i} di g_i elementi presi a gruppi di N_i alla volta. Si può capirlo ragionando in questo modo: indichiamo con 1, 2, ..., g_i gli stati e con $a_1, a_2, ..., a_{N_i}$ le particelle e allineiamo questi $g_i + N_i$ elementi in una sequenza qualsiasi, partendo da un simbolo che rappresenta uno stato, ad esempio:

$$1\, a_1\, a_2\, 2\, 3\, 4\, a_3\, 5\, a_4\, a_5\, a_6 \ldots g_i\, a_{N_i-1}\, a_{N_i}$$

Per ogni sequenza si intende che uno stato è occupato dal numero di particelle che lo seguono, prima di incontrare lo stato successivo (fig. 1.8b); nell'esempio scritto il primo stato è occupato da due particelle, il secondo e il terzo da nessuna ecc., l'ultimo da due. Il numero delle sequenze che così si possono scrivere, essendo il primo elemento fissato per definizione, è $(N_i + g_i - 1)!$ Ma le sequenze ottenute permutando le N_i particelle indistinguibili non differiscono fra di loro; inoltre permutando gli stati non si ottengono nuove sequenze. Di conseguenza si ha:

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}\,; \quad W = \prod_i W_i \tag{1.214}$$

Procedendo in modo analogo a quanto fatto nel paragrafo precedente, si ottiene la distribuzione più probabile:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial N_j}\{\ln W - \alpha\sum_i N_i - \beta\sum_i \epsilon_i N_i\} \approx \\
&\approx \frac{\partial}{\partial N_j}\Big\{\sum_i [(N_i + g_i - 1)\ln(N_i + g_i - 1) - (N_i + g_i - 1) - \\
&- N_i \ln N_i + N_i - \ln(g_i - 1)! - \alpha N_i - \beta\epsilon_i N_i]\Big\} = \\
&= \ln((N_j + g_j - 1) - \ln N_j - \alpha - \beta\epsilon_j = 0
\end{aligned} \tag{1.215}$$

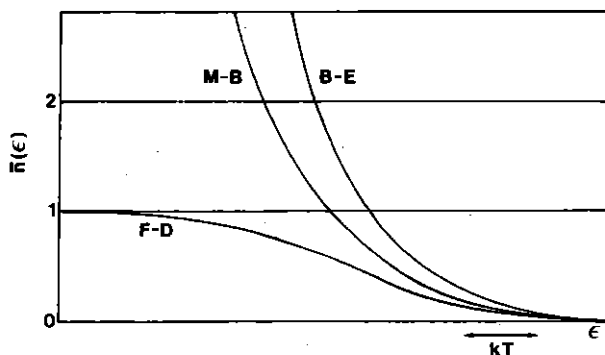
Approssimando $N_j + g_j - 1 \approx N_j + g_j$ si ottiene infine il numero medio di occupazione del gruppo di livelli nell'intorno di ϵ_j per un sistema ideale di bosoni nello stato di equilibrio:

$$\overline{N}_j = \frac{g_j}{e^{\alpha+\beta\epsilon_j} - 1} = \frac{g_j}{e^{\beta(\epsilon_j-\mu)} - 1} \tag{1.216}$$

L'ultima relazione è ottenuta introducendo il potenziale chimico per particella $\mu = -\alpha/\beta$. Questa è la funzione di distribuzione di Bose-Einstein o, più brevemente, di Bose.

La probabilità di occupazione di uno stato è $\bar{n}_j \equiv \overline{N}_j/g_j$. Il parametro β è ancora uguale a $1/kT$ e il parametro α (o μ) si ottiene dalla condizione $\sum_i \overline{N}_i = N$; se questa condizione manca, ossia se il numero di particelle non è fisso perché esistono processi di creazione e distruzione, α e μ sono nulli; questo accade, ad esempio, nel caso di un gas di fotoni. α non può essere negativo, perché allora il denominatore si annullerebbe per $\epsilon = -\alpha/\beta$ e diventerebbe negativo per $\epsilon_j < -\alpha/\beta$, rendendo la teoria priva di significato; non hanno senso fisico infatti i numeri di occupazione < 0; di conseguenza μ deve essere inferiore ad ogni possibile autovalore ϵ_j. La funzione di distribuzione di Bose si differenzia da quella di Fermi per l'inversione di segno davanti all'unità nel denominatore.

Nel caso di distribuzioni quasi continue dei livelli, si passa dal grado di degenerazione alla densità degli stati e dalle somme agli integrali, analogamente a quanto si è visto nel par. 1.10.1.

FIGURA 1.10
Numero medio di occupazione per stato nelle tre statistiche di Bose-Einstein, Maxwell-Boltzmann e Fermi-Dirac. I valori di μ e di kT sono gli stessi nei tre casi

La figura 1.10 dà la dipendenza del numero medio di occupazione di uno stato in funzione dell'energia per le tre distribuzioni statistiche dei gas ideali; indichiamo con $\bar{n}_{FD}, \bar{n}_{BE}, \bar{n}_{MB}$ i numeri di occupazione per le due statistiche quantistiche e per quella di Maxwell-Boltzmann; a causa del termine -1 al denominatore si vede che, per $\epsilon > \mu$, è $\bar{n}_{BE} > \bar{n}_{MB}$.

1.10.3. Limite classico

Riscriviamo le leggi di distribuzione (numero medio di occupazione per stato) per i gas ideali quantistici:

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} \qquad [1.217]$$

dove il segno + vale per i fermioni e il segno − per i bosoni. Quando l'esponenziale è $\gg 1$ le due distribuzioni quantistiche sono ben approssimate da quella di Boltzmann:

$$\bar{n}_{FD} \approx \bar{n}_{BE} \approx \exp[-\beta(\epsilon-\mu)] = e^{\beta\mu}e^{-\beta\epsilon} = \bar{n}_{MB} \qquad [1.218]$$

Il fattore $e^{\beta\mu}$ non è altro che il fattore di normalizzazione classico, ossia l'inverso della funzione di partizione per particella, moltiplicato per N; infatti integrando sullo spazio delle configurazioni si ha:

$$\int \bar{n}_B[\epsilon(q,p)]dqdp = e^{\beta\mu}\int e^{-\beta\epsilon}dqdp = N \qquad [1.219]$$

Dunque quando la temperatura e la densità sono tali che

$$e^{(\epsilon-\mu)/kT} \gg 1 \qquad [1.220]$$

per ogni valore dell'energia si raggiunge il limite classico; in queste condizioni si dice che il sistema è *non degenere*.

Quando invece l'esponenziale è dell'ordine dell'unità le funzioni di distribuzione quantistiche differiscono fortemente tra loro e da quella di Boltzmann; in questo caso i gas di Fermi e di Bose si dicono *gas degeneri* [4].

Valutiamo il significato fisico della condizione [1.220] di non-degenerazione. Poiché il denominatore delle [1.217] è grande rispetto all'unità, il numero medio di occupazione per stato è $\ll 1$; in tale situazione il principio di esclusione, che vieta $\bar{n}(\epsilon) > 1$, gioca un ruolo trascurabile. La condizione di normalizzazione può essere calcolata classicamente:

$$\begin{aligned} N &= \sum_i \bar{n}(\epsilon_i) \approx e^{\beta\mu}\sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \approx \\ &\approx e^{\mu/kT}\frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,dqdp = e^{\mu/kT}\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned} \qquad [1.221]$$

[4] N.B.: La degenerazione di un sistema in senso statistico non va confusa con la degenerazione che descrive stati quantici differenti che hanno lo stesso livello d'energia.

da cui:

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \, . \tag{1.222}$$

Perché la [1.220] sia soddisfatta per tutti gli $\epsilon\,(\geq\; 0)$ deve essere $e^{\mu/kT} \ll 1$; dalla [1.222] si ottiene:

$$\overline{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{1.223}$$

dove $\overline{d}$ è la distanza media fra le N particelle racchiuse in un volume V. Il significato del secondo membro si ottiene considerando la lunghezza d'onda termica di de Broglie λ_{DB} in un gas ideale classico di momento medio $\bar{p} = (2m\bar{\epsilon})^{1/2}$, dove $\bar{\epsilon}$ è l'energia media per particella:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}\,kT, \quad \lambda_{DB}(T) = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}} \tag{1.224}$$

Per confronto con la [1.223] si trova $\overline{d} \gg \lambda_{DB}$: se la lunghezza d'onda media associata al pacchetto d'onda che descrive il moto delle particelle è molto inferiore alla distanza media fra le particelle, ossia se le funzioni d'onda delle varie particelle si sovrappongono in misura trascurabile, le traiettorie possono essere considerate classiche, cade il vincolo dell'indistinguibilità e le statistiche quantistiche tendono al limite classico. Il termine $e^{\beta\mu} \equiv A$ si chiama *parametro di degenerazione*; quando $A \ll 1$ il gas è non degenere. Dunque la statistica di Boltzmann è applicabile nel limite di un gas ideale di bassa densità ($\overline{d}$ grande), grande massa delle particelle e T elevata (λ_{DB} piccola); queste condizioni corrispondono appunto a numeri di occupazione piccoli.

Inversamente, quando $A \approx 1$, λ_{DB} è confrontabile con $\overline{d}$, l'indistinguibilità non può essere ignorata e le distribuzioni [1.217] si discostano da quella classica (gas degenere). Per un gas di elettroni in un metallo (par. 3.5.5) la densità di particelle è così elevata ($\sim 10^{22}$ cm^{-3}) che il parametro di degenerazione è ≈ 1 a tutte le temperature accessibili; per avere un gas non degenere bisognerebbe raggiungere temperature dell'ordine di 10^5 K. Per gli elettroni di conduzione in un semiconduttore invece la densità di particelle nella maggior parte dei casi è bassa ($\sim 10^{15} \div 10^{17}$ cm^{-3}), così che vale il limite classico (par. 3.7); ricordiamo in ogni caso che un gas ideale di elettroni, a causa della esistenza di una interazione, non può esistere; si tratta solo di un modello utile come prima approssimazione. Per l'idrogeno gassoso in condizioni

normali ($T = 300$ K, $N/V \approx 3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) si ha $A \approx 3 \cdot 10^{-5}$ e ancora a $T = 20$ K è $A \approx 5 \cdot 10^{-3} \ll 1$, quindi anche alle basse temperature il gas è non degenere e vale l'approssimazione classica. Negli altri gas, più pesanti dell'idrogeno, il parametro di degenerazione è ancora più piccolo. Solo l'elio (He^4) fa eccezione, alle basse temperature; per $T = 4$ K si ha $A \approx 0,13$, quindi si rende necessario usare la funzione di distribuzione di Bose.

Si può verificare che nel limite classico ($\bar{n}_i \ll 1$) l'entropia dei gas quantistici è una proprietà estensiva e che si giustifica il fattore $(N!)^{-1}$ (conteggio di Boltzmann), introdotto artificiosamente nella M.S. classica per tenere conto della indistinguibilità delle particelle (par. 1.2.2). Ricordando la [1.202] si ha, per l'entropia di un gas di fermioni:

$$\begin{aligned} & S = k \ln W \approx \\ [1.225] \qquad & \approx k \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i)] = \\ & = k \sum_i [g_i \ln g_i - n_i g_i \ln n_i g_i - (g_i - n_i g_i) \ln(g_i - n_i g_i)] \end{aligned}$$

dove si è usata la definizione $n_i = N_i/g_i$. Nel limite classico è $n_i \ll 1$, quindi $\ln(1 \pm n_i) \approx \pm n_i$; usando le altre proprietà dei logaritmi e la condizione di normalizzazione $\Sigma g_i n_i = N$ e trascurando i termini $g_i n_i^2$ si ottiene:

$$[1.226] \quad S \approx k \Big[\sum_i (-g_i n_i \ln n_i) + \sum_i g_i n_i \Big] = -k \sum_i g_i n_i \ln n_i + kN$$

Allo stesso risultato si giunge, con calcoli analoghi, per il gas di bosoni, partendo dalla [1.214].

Nel caso classico il numero di modi di distribuire N particelle in modo che N_1 siano nella cella con energia nell'intorno di $\epsilon_1, ..., N_i$ nella cella con energia nell'intorno di ϵ_i ecc. è dato dal rapporto $N!/\prod_i N_i!$ (par. 1.3.2). Ma inoltre il numero W_i di modi di distribuire N_i particelle distinguibili sui g_i stati della cella i-esima è $g_i^{N_i}$ perché ogni particella può occupare uno qualsiasi dei g_i stati. Di conseguenza il numero di microstati è

$$[1.227] \qquad W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$$

Per l'entropia si ha allora:

$$S = k \ln W \approx k\Big[N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i)\Big] = \tag{1.228}$$
$$= -k \sum_i g_i n_i \ln n_i + kN \ln N$$

L'ultimo termine rende non estensiva l'entropia calcolata per un sistema classico di particelle distinguibili ed è responsabile del paradosso di Gibbs. Se si introduce la correzione nota come il conteggio di Boltzmann, W viene diviso per $N!$; la [1.228] allora contiene il termine aggiuntivo $-k \ln N! \approx kN - kN \ln N$, così che l'entropia calcolata secondo Boltzmann concorda, come deve, con quella ottenuta dal limite classico delle distribuzioni quantistiche [1.226].

Il limite delle derivazioni elementari qui esposte, come si è già osservato alla fine del par. 1.3.2, sta nel fatto che non si può sempre garantire che i numeri di occupazione N_i siano grandi; inoltre in certe condizioni, soprattutto per i valori inferiori di ϵ_i, anche il grado di degenerazione g_i può essere piccolo. Di conseguenza non sempre è giustificato l'uso della formula di Stirling per approssimare i fattoriali. Proprio per evitare questa difficoltà si sono considerati, invece dei livelli singoli, i livelli in un intorno degli ϵ_i, supposto che siano densamente distribuiti. D'altra parte le leggi di distribuzione trovate sono soddisfacenti, nel senso che portano ad una buona interpretazione dei fenomeni fisici. Come si è detto, di esse si può dare una derivazione più rigorosa nel quadro della statistica di Gibbs, partendo dall'insieme grancanonico.

1.10.4. Gas di fermioni degenere

Per applicare le relazioni derivate nei parr. 1.10.1 e 1.10.2 si richiede la conoscenza esplicita della densità degli stati $g(\epsilon)$. Per un gas di N particelle di massa m in un volume V essa è stata derivata nel par. 1.8.2, e vale indipendentemente per fermioni e per bosoni. Se le particelle hanno spin S la $g(\epsilon)$ va moltiplicata per il fattore di degenerazione aggiuntivo $(2S+1)$, che nel caso di elettroni è uguale a due. Nel caso di fermioni di spin 1/2, moltiplicando per 2 la [1.175], le [1.210] e [1.211] si riscrivono:

$$N = \frac{2^{7/2}\pi m^{3/2} V}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \equiv C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{1.229}$$

$$\overline{E} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{1.230}$$

Per $T \to 0$ K la [1.229] dà il livello di Fermi allo zero assoluto (cfr. [1.212]), che coincide con il valore massimo dell'energia delle particelle nello stato fondamentale, detto energia di Fermi e indicato anche con il simbolo ϵ_F:

$$[1.231] \qquad N = C \cdot \frac{2}{3}\mu_0^{3/2}, \quad \mu_0 = \frac{3^{2/3}\hbar^2}{8m\pi^{2/3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \equiv \epsilon_F$$

μ_0 dipende dalla massa e dalla densità N/V delle particelle. All'energia di Fermi corrispondono la velocità di Fermi ($mv_F^2/2 = \mu_0$) e il numero d'onda di Fermi ($\hbar^2 k_F^2/2m = \mu_0$) (cfr. par. 3.8).

Dalla [1.230] si ottiene l'energia del gas allo zero assoluto:

$$[1.232] \qquad E(T = 0\ K) \equiv E_0 = \frac{3}{5} N\mu_0$$

Questi risultati valgono con buona approssimazione anche alle basse temperature ($kT \ll \mu_0$), perché l'agitazione termica può influenzare solo le particelle che hanno energie prossime a μ_0. La densità degli stati può essere riscritta in forma compatta sostituendo l'espressione di μ_0 agli altri parametri nella [1.175] (avendo incluso il fattore 2):

$$[1.233] \qquad g(\epsilon) = \frac{3}{2} N\mu_0^{-3/2}\epsilon^{1/2}; \quad g(\mu_0) = \frac{3}{2}\frac{N}{\mu_0}$$

L'ultima espressione dà la densità degli stati al livello di Fermi. Si definisce anche la temperatura di Fermi come $T_F \equiv \mu_0/k$.

Vediamo ora come questi risultati si modificano al crescere della temperatura, quando la funzione di distribuzione si discosta gradualmente dalla forma a gradino (fig. 1.9), ossia quando alcune particelle passano da stati con $\epsilon < \mu_0$ a stati con $\epsilon > \mu_0$. Gli integrali [1.229] e [1.230] non sono risolvibili analiticamente ma, per $T \ll T_F \equiv \mu_0/k$, si possono trovare soluzioni approssimate. La disuguaglianza vale per il modello degli elettroni liberi nei metalli a tutte le temperature fisicamente accessibili, fino al punto di fusione; essa significa che l'energia termica è sufficiente a promuovere a stati con energia immediatamente superiore all'energia di Fermi una frazione piccola delle particelle del gas, solo una parte di quelle che occupa stati con valori dell'energia nell'intervallo da circa $\mu_0 - kT$ a μ_0, in accordo con la distribuzione di Fermi; il numero medio di particelle che si trova in stati eccitati è quindi dell'ordine di $\delta N = N(kT/\mu_0)$. La variazione ΔE dell'energia media del sistema al crescere della temperatura è allora proporzionale a δN e alla variazione di energia per particella, che a sua volta è lineare in T (dell'ordine dell'energia termica media kT); si ha dunque che

$\Delta E(T)$ è proporzionale a T^2 e a $1/\mu_0$, ossia alla densità degli stati al livello di Fermi; di conseguenza il calore specifico di un gas degenere di fermioni dipende linearmente dalla temperatura e tende a zero per $T \to 0$ K, in accordo con il terzo principio.

Le soluzioni approssimate si trovano sfruttando il fatto che, per $T \ll \mu_0/k$, ossia in condizioni di forte degenerazione, la funzione di distribuzione [1.208] varia bruscamente solo in prossimità di $\epsilon = \mu_0$, così che $\partial f(\epsilon)/\partial\epsilon$ alle basse temperature tende alla funzione δ di Dirac $\delta(\epsilon - \mu_0)$. Nell'ipotesi ragionevole che la densità degli stati $g(\epsilon)$ vari dolcemente nell'intorno di $\epsilon = \mu_0$ gli integrali nelle equazioni [1.210] e [1.211] (se sono convergenti) possono essere approssimati dallo sviluppo di Sommerfeld (*Appendice A*):

[1.234] $$\int_0^\infty q(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon \approx \int_0^{\mu_0} q(\epsilon)d\epsilon + \frac{(\pi kT)^2}{6}\left(\frac{\partial q}{\partial\epsilon}\right)_{\mu_0}$$

Nei casi in esame $q(\epsilon)$ è la funzione che moltiplica $f(\epsilon)$ nelle due equazioni. Con alcuni calcoli si giunge ai seguenti risultati:

[1.235] $$\mu(T) \approx \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

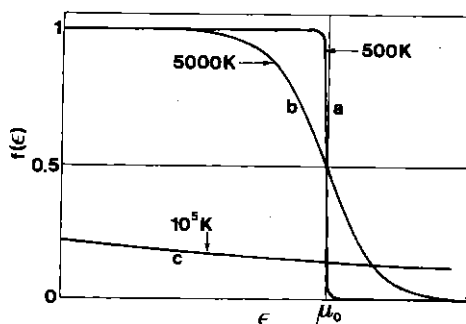
[1.236] $$\overline{E}(T) \approx N\,\frac{3}{5}\,\mu_0\left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

[1.237] $$C_V(T) \approx N\,\frac{\pi^2 k^2}{2\mu_0}\,T = \frac{\pi^2 k^2}{3}\,g(\mu_0)T$$

Poiché è per ipotesi $kT \ll \mu_0$, i termini correttivi rispetto ai valori a $T = 0$ K sono piccoli, e piccolo è anche il coefficiente di $C_V(T)$.

Questi risultati sono applicabili ai metalli, nei limiti del modello del gas di elettroni liberi. L'idea della forte degenerazione del gas di elettroni nei metalli e di una energia di punto zero molto elevata era stata introdotta da William Hendrik Keesom (1876-1956) ben tredici anni prima della scoperta della statistica di Fermi-Dirac; anche Wien in quello stesso anno aveva ipotizzato che la velocità degli elettroni non avesse nulla a che fare con la temperatura e rimanesse elevata anche a 0 K. I risultati sperimentali alle basse temperature confermano che il calore specifico elettronico è piccolo e dipende linearmente da T; la misura del coefficiente dà informazioni sulla densità degli stati al livello di Fermi: si trova ad esempio, come è prevedibile, che nei metalli

di transizione e nelle terre rare essa è in genere maggiore che nei metalli alcalini (Li, Na, K) e in altri metalli monovalenti (Cu, Ag, Au). La trattazione statistico-quantistica risolve dunque le contraddizioni della statistica classica, secondo la quale il calore specifico elettronico nei metalli è grande ($(3/2)k$ per particella) e indipendente dalla temperatura. Anche il debole paramagnetismo elettronico (paramagnetismo di Pauli) è ben interpretato, qualitativamente, nel quadro della statistica quantistica (par. 3.11.2). Alla fine del 1926 Pauli aveva visto nel debole paramagnetismo dei metalli una chiara opportunità di provare la validità della statistica di Fermi-Dirac.

FIGURA 1.11
Distribuzione di Fermi-Dirac per un gas di elettroni ad alta densità ($\mu_0 = 4,4$ eV). a: gas fortemente degenere (T = 500 K); b: situazione intermedia (T = 5.000 K); c: limite classico ($T = 10^5$ K), con il livello di Fermi negativo

Risolvendo numericamente la [1.229] si ottiene $\mu(T)$, quindi la distribuzione di Fermi a qualsiasi temperatura. La figura 1.11 mostra i risultati in un gas fortemente degenere (curva a), in un caso intermedio (curva b) e nel limite classico; i calcoli sono fatti per un gas di fermioni a una densità tipica per gli elettroni di conduzione in un metallo. È evidente che il livello di Fermi inizialmente si scosta di poco da μ_0, mentre per temperature molto elevate (10^5 K), non raggiungibili nei metalli allo stato solido, diminuisce drasticamente, fino ad assumere valori < 0 K.

Il modello sviluppato per un gas di elettroni fortemente degenere trova applicazioni anche nel calcolo delle proprietà delle stelle nane bianche; scoperte nel 1862, hanno bassa luminosità, massa confrontabi-

le con quella del Sole, e sono probabilmente costituite da nuclei di elio e da un gas denso di elettroni relativistici ($n \sim 10^{30}$ cm^{-3}), a temperature dell'ordine di 10^7 K $\ll T_F$.

1.10.5. Gas di bosoni degenere

Alle basse temperature un gas ideale di bosoni si comporta in modo completamente diverso da quello di un gas di fermioni. Ciò è dovuto al fatto che, non valendo il principio di esclusione, non vi è alcuna limitazione ai numeri medi di occupazione $\bar{n}$, quindi, per $T \to 0$ K, tutte la particelle occupano lo stato fondamentale ($\epsilon_0 = 0$) e l'energia media del gas tende a zero; il potenziale chimico che, come si è detto (par. 1.10.2), non può essere positivo, tende anch'esso a zero, ma dal basso.

In prossimità di $T = 0$ K, la densità degli stati per il livello fondamentale non può essere approssimata dalla distribuzione continua [1.175], perché si avrebbe $g(\epsilon = 0) = 0$, mentre in realtà si hanno stati per ϵ prossimo a zero (cfr. [1.173]). La condizione di normalizzazione [1.206] si scrive allora separando nella $\sum_i \bar{n}_i$ il primo termine $\bar{n}_0$ dai successivi che riguardano l'occupazione media di tutti gli stati eccitati e che possono essere scritti passando dalla somma all'integrale:

$$[1.238] \quad N = \sum_i \bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + \int_0^\infty g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon \equiv \bar{n}_0 + \bar{n}_{ecc}$$

L'equazione definisce il numero di occupazione dello stato fondamentale in funzione della temperatura, per T prossime a 0 K; per T elevata $\bar{n}_0$ diventa trascurabile, perché la densità degli stati eccitati interessati cresce all'aumentare di ϵ.

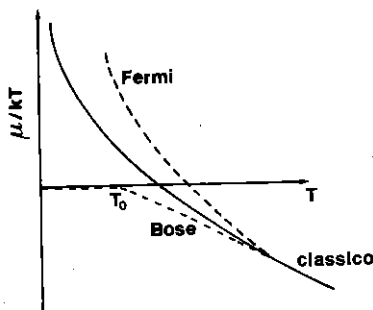
Per $T \to 0$ K si ha $\mu \to \epsilon_0 = 0$ (fig. 1.12), di conseguenza $\bar{n}_0 \to N$. Infatti:

$$[1.239] \qquad \lim_{T\to 0} \bar{n}_0 = N = \lim_{T \to 0} \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx - \frac{kT}{\mu}$$

Per $N \approx 10^{22}$ e $T = 1$ K si ottiene $\mu \approx -10^{-26}$ eV; μ può quindi essere trascurato nel calcolo dell'integrale nella [1.238]. Sviluppando i calcoli si trova che $\bar{n}_{ecc}$ dipende dalla temperatura come $T^{3/2}$ fino ad una temperatura caratteristica T_0:

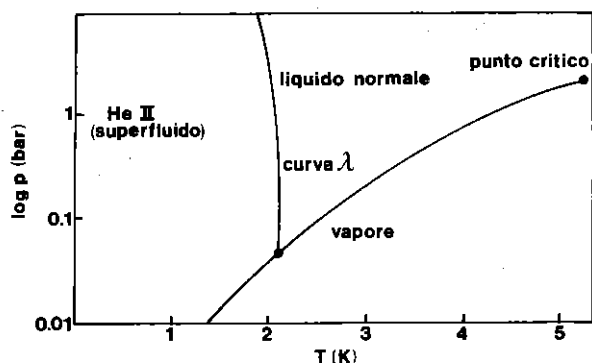
$$[1.240] \qquad \bar{n}_{ecc} \approx N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad \bar{n}_0 \approx N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]$$

$$\text{per } T \leq T_0 \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{mk}\left(\frac{N}{2,6V}\right)^{2/3} \qquad [1.241]$$

FIGURA 1.12
Potenziale chimico per le tre statistiche, in prossimità di 0 K. Nel caso della statistica di Bose μ è negativo e molto vicino a zero alle basse temperature

Per $T > T_0$ la popolazione dello stato fondamentale diventa trascurabile. T_0 è detta temperatura di *condensazione di Einstein*: per $T < T_0$ il potenziale chimico si mantiene prossimo all'energia dello stato fondamentale (assunta uguale a zero), più vicina di quanto non lo sia l'energia del primo stato eccitato, che pure è dell'ordine di soli 10^{-18} eV, e in questo sta la chiave del fenomeno; allora un numero macroscopico di particelle si trova nello stesso stato quantico, quello fondamentale. Non si tratta dunque di una condensazione nel senso comune del termine, ossia nel volume occupato dal gas; in genere il fenomeno è indicato come *condensazione nello spazio dei momenti* (per $\epsilon = 0$ anche $p = 0$). Si può dimostrare che per $T = T_0$ si ha una transizione di fase, che non è del prim'ordine; le funzioni termodinamiche U, F, S e le loro derivate prime sono continue, mentre la derivata del calore specifico è discontinua.

L'interesse per questo fenomeno sta nel fatto che esso interpreta qualitativamente alcune proprietà peculiari dell'He^4 allo stato liquido. L'isotopo pesante stabile dell'elio – il più abbondante in natura – è costituito da bosoni; l'He^4 infatti ha spin zero; esso liquefa, a pressione atmosferica, a $T < 4,22$ K, e resta liquido fino a 0 K (solidifica solo se $P \geq 27$ atm; è quindi assente, nel diagramma di fase dell'elio, il punto triplo, al quale coesistono solido, liquido e vapore). La densità dell'elio liquido è tale che la lunghezza d'onda termica di De Broglie è confrontabile con la distanza media fra gli atomi, quindi il sistema deve essere

trattato come un gas quantistico. Si è già ricordato (par. 1.10.3) che a 4 K il parametro di degenerazione, considerando il sistema come ideale, è 0,13. A una temperatura critica $T_c = 2,18$ K l'elio liquido mostra una transizione di fase, nella quale C_V diverge logaritmicamente (E. Kamerlingh Onnes, 1908), detta transizione λ (fig. 1.13): per $T < T_c$ l'elio liquido diventa *superfluido*, ossia la viscosità si annulla (P. L. Kapitza, 1937), ed è detto HeII. Nell'intervallo $0 \text{ K} < T \leq T_c$, l'elio liquido si comporta *come se* fosse composto da due liquidi interpenetranti, uno normale, con la normale viscosità, l'altro perfettamente superfluido e privo di energia interna e di entropia; al punto λ tutto l'elio è normale, diminuendo la temperatura una frazione via via crescente si trasforma in superfluido; già a 1 K il 99% dell'elio è superfluido. La fase superfluida è caratterizzata da un'altra proprietà singolare: la conducibilità termica nel passaggio attraverso la linea λ cresce di un fattore di circa 10^8 e un impulso di calore si propaga come un'onda (*secondo suono*, 1944), diversamente da quanto accade in tutti gli altri sistemi fluidi o solidi, nei quali la conduzione termica ha luogo tramite un flusso di calore dai punti a temperatura maggiore verso quelli a temperatura minore (legge di Fourier).

FIGURA 1.13
Diagramma di fase dell'He^4 liquido. Non è mostrata la fase solida, che compare solo a pressioni più elevate

La superfluidità è uno dei rari fenomeni nei quali gli effetti quantistici si manifestano su scala macroscopica. F. London (1938) suggerì che la fase superfluida sia composta dalla frazione di bosoni nello stato fondamentale, quindi che la transizione λ sia una manifestazione della

condensazione di Einstein. Una indicazione viene dal fatto che, se nella [1.241] si usano per la massa e per la densità i parametri dell'elio liquido, si ottiene $T_0 = 3,14$ K, un valore non molto lontano dalla temperatura critica al punto λ; inoltre anche la frazione *condensata* di bosoni, come la fase superfluida, ha entropia nulla. La differenza più significativa tra la transizione λ e la condensazione di Einstein sta nel fatto (qui non dimostrato) che in quest'ultima il calore specifico contiene una singolarità ma ha un valore finito. Che il modello del gas ideale di bosoni non sia del tutto soddisfacente non deve stupire, perché nell'elio liquido non è trascurabile il ruolo delle forze interatomiche; lo sviluppo di teorie più accurate richiede schemi più complessi (molti corpi, eccitazioni elementari), che esulano dai limiti di questa trattazione.

Non esistono altri sistemi fisici nei quali sia possibile osservare lo stesso fenomeno, perché solo l'elio si mantiene liquido fino a $T \approx 0$ K, mentre gli altri elementi solidificano a $T \gg T_0$.

Fino a qualche decennio fa si riteneva che un argomento a favore di questa interpretazione fosse il fatto che l'isotopo leggero He^3 (che si ottiene per decadimento del trizio creato nei reattori nucleari), essendo costituito da fermioni, non presentasse la transizione superfluida; la scoperta della superfluidità anche nell'He^3 (1972) alle bassissime temperature ($\sim 10^{-3}$ K) scosse questa convinzione. La superfluidità dello He^3 è oggi attribuita a un meccanismo del tutto differente dalla condensazione di Bose; si pensa che si formino coppie di Cooper, in parte simili a quelle responsabili della superconduttività, ma con energia di legame molto inferiore e con spin paralleli (tripletti).

1.10.6. Gas di fotoni

Consideriamo una cavità isoterma con pareti alla temperatura T e supponiamo che la materia di cui è costituita possa emettere e assorbire radiazioni elettromagnetiche di qualunque frequenza ν; nella cavità si ha radiazione la cui densità di energia ρ, che dipende dalla frequenza e dalla temperatura, è rivelabile sperimentalmente (emissione termica, o del corpo nero). Il problema di giustificare teoricamente $\rho(\nu, T)$ è stato affrontato alla fine del secolo scorso nel quadro della fisica classica; come è noto, proprio l'impossibilità di trovare l'accordo con i dati sperimentali alle alte frequenze ha portato Planck a introdurre i livelli discreti nello spettro dell'energia.

Il problema deve essere suddiviso in due parti:

a) trovare il numero $g(\nu)$ dei modi di oscillazione del campo elettromagnetico nella cavità, in funzione della frequenza;

b) trovare l'energia media per ogni modo, nelle condizioni di equilibrio termico, quando l'energia emessa dalle pareti della cavità è esattamente bilanciata dall'energia assorbita.

Il primo punto non presenta difficoltà e il risultato non richiede l'introduzione di concetti quantistici. Assumiamo per comodità che la cavità sia un cubo di lato l (ma il risultato è generalizzabile ad una forma qualsiasi), che le dimensioni siano sufficientemente grandi rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione, e che le pareti siano riflettenti; dalla condizione che nella cavità si instaurino onde stazionarie con nodi alle pareti si ottiene facilmente il numero di onde di frequenza compresa fra ν e $\nu + d\nu$:

$$g(\nu)d\nu = 2\,\frac{4\pi l^3}{c^3}\,\nu^2 d\nu \qquad [1.242]$$

Il fattore 2 compare perché ogni onda può avere due stati di polarizzazione indipendenti e c è la velocità della luce. Il calcolo è formalmente analogo a quello della densità delle onde elastiche in un solido (par. 3.8).

I problemi si presentano col punto *b*. Un'onda elettromagnetica nella cavità è assimilabile ad un oscillatore armonico della stessa frequenza, dunque per ottenere la densità di energia è necessario conoscerne l'energia media $\bar{\varepsilon}(\nu)$. Si è visto, nel quadro della M.S. classica, che è $\bar{\varepsilon}(\nu) = kT$, ma con questa espressione si ottennero alle alte frequenze risultati sbagliati (catastrofe ultravioletta ecc.), che misero in crisi la fisica classica. Planck (1900) superò l'ostacolo introducendo *ad hoc* l'ipotesi che l'energia di un'onda fosse quantizzata con valori discreti uguali ad $nh\nu$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$); di conseguenza l'energia media è data dalla [1.191], senza l'energia di punto zero. La densità di energia è allora:

$$\rho(\nu, T) = \bar{\varepsilon}(\nu)\,\frac{g(\nu)}{V} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}\,\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \qquad [1.243]$$

in accordo con i dati sperimentali sulla distribuzione spettrale dell'emissione del corpo nero. Se si tenesse conto anche dell'energia di punto zero, che Planck non poteva conoscere a quel tempo, l'energia del campo elettromagnetico $E(T = 0) = \int_0^\infty g(\nu)\,(h\nu/2)d\nu$ sarebbe infinita anche a $T = 0$ K; diciamo allora che si conviene di valutare l'energia del campo a partire dalla sua energia di punto zero, che in ogni caso non è misurabile. L'energia di punto zero è un indice delle fluttuazioni del campo elettromagnetico, presenti anche quando classicamente il campo sarebbe nullo; all'azione da essa esercitata si deve la cosiddetta

emissione spontanea dei sistemi da uno stato eccitato (elettrodinamica quantistica).

Allo stesso risultato si giunge partendo dal fatto che il campo elettromagnetico nella cavità è assimilabile ad un gas di fotoni. La linearità delle equazioni della elettrodinamica garantisce che i fotoni non interagiscono, dunque il gas è ideale. I fotoni sono particelle con una massa a riposo nulla, energia $h\nu$, momento $h\nu/c$; lo spin è uno (ma due soli stati di polarizzazione, spin parallelo o antiparallelo al momento), quindi obbediscono alla statistica di Bose. Il numero di fotoni tuttavia non è fisso, ma è determinato dai parametri di stato, perché i fotoni sono continuamente emessi e assorbiti per interazione con le pareti della cavità. Ciò comporta che nel calcolo del numero medio di occupazione (par. 1.10.2) non compaia il moltiplicatore di Lagrange α, associato alla condizione $\sum_i N_i = N$ (ossia $\mu = 0$), e infine che si abbia, invece della [1.216], il risultato:

$$\overline{N}_i(\nu_i) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i} - 1} = \frac{1}{e^{\beta h\nu_i} - 1} \tag{1.244}$$

Moltiplicando $\overline{N}(\nu)$ per $g(\nu)/V$, la densità degli stati dei fotoni di frequenza ν, e per l'energia del fotone si ottiene ancora la densità di energia nella cavità [1.243]. Il fatto che i due risultati coincidano costituisce un esempio della cosiddetta dualità onda-corpuscolo per la radiazione elettromagnetica.

Dalla [1.243], che riscriviamo per l'energia fra ν e $\nu + d\nu$:

$$dE(\nu, T) = V\,\frac{8\pi h}{c^3}\,\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{(formula di Planck)} \tag{1.245}$$

si ottengono facilmente le altre leggi sull'emissione del corpo nero, che in parte possono essere ricavate con argomenti puramente termodinamici: l'approssimazione della formula di Rayleigh-Jeans per lo spettro di emissione alle basse frequenze ($dE \propto \nu^2 d\nu$), la legge dello spostamento di Wien (il massimo della curva di emissione è proporzionale a T), la legge di Stefan-Boltzmann (la potenza totale irraggiata è proporzionale a T^4).

La trattazione statistica qui sviluppata per il gas di fotoni si applica, con poche modifiche, allo studio delle vibrazioni reticolari di un solido cristallino in approssimazione armonica. Anche in questo caso l'energia quantizzata degli oscillatori può essere assimilata ad un gas di *fononi*, che sono *quasi-particelle* di spin intero, quindi bosoni. Nel calcolo della $g(\nu)$ bisogna tener conto che le oscillazioni sono sia trasversali sia

longitudinali, e inoltre la $g(\nu)$ va calcolata specificamente per ogni tipo di solido e i calcoli sono complicati. Esistono modelli approssimati che permettono di esprimere la $g(\nu)$ in forma semplice (modelli di Einstein e di Debye); nel caso del modello di Debye il solido è assimilato ad un continuo elastico e la $g(\nu)$ è ancora proporzionale a ν^2, come nel caso di fotoni (cfr. par. 3.9.1), ma il numero di modi vibrazionali è finito, di conseguenza $\nu \leq \nu_{max}$, da determinarsi. L'esistenza di una frequenza di taglio per i fononi, ma non per i fotoni, introduce una differenza nella termodinamica dei due casi, se l'energia del sistema è elevata.

1.10.7. Coefficienti di emissione e di assorbimento della radiazione

Supponiamo di avere un sistema macroscopico costituito da N particelle identiche (per esempio atomi in un contenitore con pareti alla temperatura T) indipendenti, in equilibrio termico alla temperatura T, quindi in presenza di un campo elettromagnetico con densità di energia $\rho(\nu, T)$. Assumiamo per semplicità che ogni particella abbia due soli autovalori dell'energia, ϵ_1 per il livello fondamentale e ϵ_2 per il livello eccitato, e che gli stati corrispondenti siano non degeneri; N_1 sia il numero medio di particelle con energia ϵ_1 e N_2 quello di particelle con energia $\epsilon_2 > \epsilon_1$, essendo $N_1 + N_2 = N$. Nel par. 1.7.3 si è ricavata la popolazione dei due livelli per $\epsilon_2 - \epsilon_1 = \Delta\epsilon > 0$; dalla [1.154] si ha, per la distribuzione più probabile:

$$[1.246] \quad \frac{N_2}{N_1} = e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT} \equiv e^{-\Delta\epsilon/kT} \leq 1 \quad \text{(fattore di Boltzmann)}$$

Consideriamo le transizioni dovute al campo elettromagnetico, assumendo trascurabile il ruolo di quelle indotte dagli urti fra particelle e con le pareti ($\Delta\epsilon \gg kT$). Ogni particella può passare dall'uno all'altro stato emettendo od assorbendo un fotone di energia $h\nu_i = \epsilon_2 - \epsilon_1$; ν_i è la frequenza di risonanza.

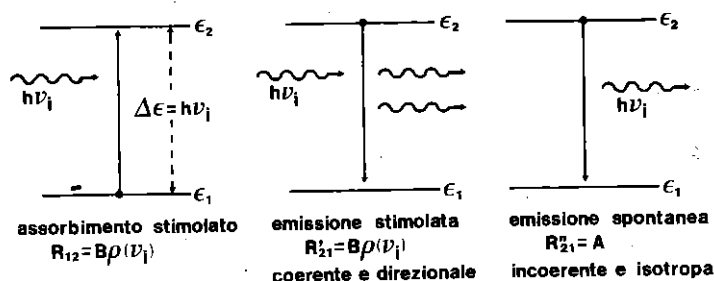
Riferiamoci per comodità ad un sistema di atomi e trascuriamo la piccola variazione di frequenza dovuta alla conservazione della quantità di moto, sia nel processo di emissione che in quello di assorbimento. Tra i due livelli si hanno processi di transizione di tre tipi:

a) assorbimento stimolato, nel quale un fotone incidente di frequenza ν_i viene assorbito da un atomo nello stato fondamentale;

b) emissione spontanea, tramite la quale un atomo nello stato eccitato, indipendentemente dalla presenza di un campo, decade allo stato fondamentale emettendo un fotone di frequenza ν_i; l'emissione avviene a

caso in una qualsiasi direzione; si tratta di un fenomeno probabilistico con andamento esponenziale decrescente;
c) *emissione stimolata*, ancora indotta dalla presenza di radiazione esterna; è dovuta al fatto che un fotone incidente su un atomo nello stato eccitato stimola la transizione allo stato fondamentale, con emissione di un secondo fotone della stessa frequenza ν_i, con la stessa direzione e la stessa fase (fig. 1.14).

I primi due sono i normali processi ben noti della spettroscopia ottica; l'emissione spontanea è responsabile dei processi di fluorescenza e di fosforescenza; il terzo fu introdotto da Einstein (1917) per derivare la formula di Planck [1.245]. Ognuno di questi processi è caratterizzato da un coefficiente, che Einstein chiamò *probabilità di transizione.*

FIGURA 1.14
Transizioni radiative in un sistema a due livelli

La probabilità di assorbimento per atomo e per unità di tempo è proporzionale all'intensità della radiazione che cade sull'atomo e che può da esso venire assorbita, ossia alla densità di energia $\rho(\nu_i)$ alla frequenza di risonanza $\nu_i = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/h$, ossia al numero di fotoni di energia $h\nu_i$:

[1.247] $$R_{12} = B_{12}\rho(\nu_i)$$

Il coefficiente di proporzionalità è detto di assorbimento stimolato.

La probabilità di emissione totale è la somma di due termini, il secondo dei quali, per l'emissione stimolata, deve essere ancora proporzionale alla densità d'energia:

[1.248] $$R_{21} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu_i)$$

B_{21} è il coefficiente di emissione stimolata, A_{21} quello di emissione spontanea; esso dà la probabilità, per unità di tempo, che una particella passi dallo stato eccitato a quello fondamentale con emissione di un fotone; il suo inverso $\tau_{21} \equiv A_{21}^{-1}$ è la vita media dello stato eccitato: ciò significa che se al tempo $t = 0$ N_2 particelle si trovano nello stato eccitato, per emissione spontanea $dN_2 = -N_2 A_{21} dt$ così che al tempo $t' = \tau_{21}$ si ha $N_2(\tau_{21}) = 1/e$. I coefficienti introdotti sono noti come *coefficienti di Einstein*; essi dipendono dagli stati fra i quali la transizione ha luogo e sono collegati da relazioni semplici, derivabili da considerazioni sull'equilibrio del sistema.

All'equilibrio il rapporto N_2/N_1 è costante nel tempo, di conseguenza il numero di atomi che passano dallo stato fondamentale allo stato eccitato è statisticamente bilanciato dal numero di quelli che subiscono la transizione inversa (*bilancio dettagliato*):

$$[1.249] \qquad N_1 B_{12} \rho(\nu_i) = N_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\nu_i)]$$

Risolvendo l'equazione per ρ e usando l'espressione del rapporto [1.246] fra le due popolazioni all'equilibrio, si ottiene l'equazione per la densità spettrale dell'energia della radiazione di frequenza ν, in equilibrio termico alla temperatura T col sistema di atomi:

$$[1.250] \quad \rho(\nu, T) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{N_1}{N_2}\frac{B_{12}}{B_{21}} - 1} = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

L'ultimo termine è la $\rho(\nu, T)$ di Planck [1.243] e l'uguaglianza significa che la ρ derivata dall'analisi del bilancio dettagliato deve essere consistente con quella che rappresenta la densità spettrale del corpo nero. (Einstein in realtà non impose direttamente questa condizione, ma impose le condizioni $\rho \to \infty$ per $T \to \infty$ e $\rho \to$ legge di Rayleigh-Jeans per $\nu \to 0$.)

Dal confronto fra gli ultimi due termini si ottengono le relazioni fra i coefficienti di Einstein; la prima è:

$$[1.251] \qquad \frac{B_{21}}{B_{12}} = 1\,, \quad B_{12} = B_{21} \equiv B$$

ossia il coefficiente di assorbimento stimolato è uguale a quello di emissione stimolata; la meccanica quantistica, attraverso la teoria semiclassica delle perturbazioni dipendenti dal tempo, fornisce la giustificazione di questa uguaglianza ricavata per via statistico-termodinamica e dà il modo di calcolare B, una volta note le autofunzioni degli stati stazionari delle particelle del sistema (*Appendice C*).

La seconda è:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} \equiv \frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \tag{1.252}$$

ossia il rapporto fra il coefficiente di emissione spontanea e quello di emissione (o di assorbimento) stimolata varia con la frequenza come ν^3. Ciò significa che, al crescere della separazione in energia fra i due stati, l'emissione spontanea diventa molto più probabile dell'emissione stimolata; negli atomi e nelle molecole, ad esempio, quando si considerano transizioni fra stati elettronici abbastanza lontani in energia, l'emissione stimolata può essere ignorata; al contrario, se $\Delta\epsilon$ e ν sono molto piccoli, come accade nel caso della struttura fine e dei livelli Zeeman degli atomi e delle molecole, l'emissione spontanea è trascurabile e le due popolazioni, come si vede dalla [1.249], tendono ad uguagliarsi: $N_1 \to N_2 \to N/2$; l'analisi del bilancio dettagliato conferma ovviamente la [1.246], dalla quale tale analisi è partita.

Come si è detto, A e B dipendono solo dalle autofunzioni degli stati, quindi non dipendono né dalla popolazione dei due livelli né dalla densità d'energia. La relazione [1.249] mantiene invece la sua validità anche in un sistema *stazionario* al di fuori dell'equilibrio termico, ad esempio quando la $\rho(\nu_i)$ non è più la densità di energia del corpo nero ma è generata da una sorgente esterna di radiazione che emetta alla frequenza di risonanza ν_i. In presenza di una sorgente esterna di intensità costante il rapporto fra le popolazioni dei due stati, che si instaura dopo un tempo sufficientemente lungo rispetto ad A^{-1}, è maggiore di quello che si ha nelle condizioni di equilibrio termico [1.246]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B\rho(\nu_i)}{A + B\rho(\nu_i)} > e^{-\Delta\epsilon/kT} \tag{1.253}$$

Al crescere dell'intensità della sorgente N_2/N_1 tende ad un valore limite uguale ad uno; il numero di atomi nello stato eccitato non può superare quello degli atomi nello stato fondamentale per la presenza dei processi di emissione stimolata.

1.10.8. Emissione stimolata. Laser e maser

Finora abbiamo considerato la popolazione dei due stati in condizioni di equilibrio termico o in una situazione stazionaria prodotta dalla presenza di una sorgente esterna; in ognuno dei due casi è $N_2 < N_1$.

Si possono tuttavia realizzare artificialmente, in sistemi fisici opportuni, macrostati metastabili del sistema con $N_2 > N_1$, e anche con N_2 prossimo a N (inversione di popolazione o stati con temperatura negativa, par. 1.7.3). In questo caso si può ottenere amplificazione di una radiazione incidente sul sistema, ossia l'intensità della radiazione emessa supera quella della radiazione incidente, fino a che si è stabilita la condizione di equilibrio termico. La radiazione emessa inoltre, provenendo da processi di emissione stimolata, presenta coerenza di fase e con artifici opportuni può essere fortemente collimata (mentre l'emissione spontanea è isotropa e con fasi a caso).

Scriviamo il rapporto fra l'intensità di emissione e quella di assorbimento:

$$\frac{I_e}{I_a} = \frac{N_2 R_{21}}{N_1 R_{12}} = \frac{N_2}{N_1}\frac{A + B\rho(\nu_i)}{B\rho(\nu_i)} = \frac{N_2}{N_1}\left[1 + \frac{A}{B\rho(\nu_i)}\right] \tag{1.254}$$

È evidente che, se si realizza l'inversione di popolazione, si può ottenere amplificazione e si possono realizzare sorgenti di radiazione monocromatica, intensa, coerente e direzionale. Per sostenere il processo bisogna trovare il modo di mantenere $N_2 > N_1$; per avere emissione coerente e direzionale è necessario che l'emissione stimolata sovrasti l'emissione spontanea.

I dispositivi che realizzano l'amplificazione attraverso emissione stimolata si chiamano *laser* o *maser*, in relazione alla zona dello spettro in cui operano: i laser coprono il range spettrale dall'ultravioletto (u.v.) all'infrarosso (i.r.) prossimo, i maser il range delle microonde (m.w.). L'inversione di popolazione si ottiene con vari metodi in relazione al sistema fisico considerato (gas, solido dielettrico, semiconduttore, liquido inorganico ecc.); in ogni caso è necessario iniettare energia nel sistema, e il metodo più facile da descrivere è il *pompaggio ottico*. Per ottenere emissione coerente e direzionale in genere il sistema viene posto fra due specchi paralleli opportunamente distanziati (risonatore di Fabry-Perot), in modo che nella cavità si instaurino onde piane stazionarie.

Un fotone emesso da una particella (per esempio per emissione spontanea) con direzione perpendicolare agli specchi subisce riflessioni successive, stimolando al suo passaggio l'emissione, in fase e con la stessa direzione, da parte delle altre particelle che si trovano nello stato eccitato; si crea così un effetto valanga e il mezzo amplificatore diventa un generatore di radiazione. I fotoni emessi in altre direzioni non vengono riflessi e si perdono. Se uno degli specchi è solo parzialmente riflettente la radiazione amplificata nella cavità fra i due specchi esce

dal dispositivo, che agisce quindi come sorgente di radiazione.

Il primo maser, ad ammoniaca, fu inventato nel 1954 da Charles Townes; il primo laser a rubino (Al_2O_3 con impurezze di cromo) fu realizzato nel 1960 da T. Maiman; esso emette radiazione coerente nel rosso ($\lambda = 6.943$ Å); nello stesso anno A. Javan realizzò il primo laser a gas (elio-neon) che emette nell'infrarosso ($\lambda = 11.523$ Å). Da allora furono costruiti laser di tutti i tipi, con emissione continua o pulsata, fino ad impulsi della durata di 10^{-15} secondi, di potenza anche molto elevata, e con emissioni che coprono regioni ampie dello spettro elettromagnetico. L'inversione di popolazione, che implica necessariamente dissipazione di energia, è realizzata, secondo il tipo di laser, con metodi diversi: "pompaggio" ottico, scarica elettrica in un gas, reazione chimica, iniezione di carica in un semiconduttore ecc. Negli anni Ottanta Edward Teller ha proposto un laser pompato da una esplosione nucleare per il progetto delle guerre stellari (SDI); esso fortunatamente non si è potuto realizzare.

I laser, oltre ad essere strumenti preziosi per la ricerca, sono ricchi di possibilità applicative: comunicazioni su fibra ottica, microchirurgia, saldatura, trattamento di superfici solide, applicazioni militari ecc.

1.11
Fluttuazioni

Fino ad ora si è discusso prevalentemente di valori medi, o di valori associati alla distribuzione corrispondente al massimo di probabilità, assumendo che essi descrivano i valori osservati su scala macroscopica in sistemi all'equilibrio termodinamico. Ma il concetto stesso di valore medio o quello di valore più probabile implicano la possibilità che esistano deviazioni, grandi e piccole.

Con lo scorrere del tempo le proprietà di un sistema in equilibrio termodinamico fluttuano, ossia oscillano intorno ai loro valori medi: energia, pressione, densità, temperatura, magnetizzazione ecc.; la stessa deviazione dai valori medi si ha, ad ogni istante, per le proprietà della moltitudine di sistemi degli insiemi rappresentativi che sono stati assunti come punto di partenza per il calcolo delle medie statistiche, equivalenti alle medie temporali. La M.S. consente non solo il calcolo dei valori medi, ma anche quello della probabilità che una variabile termodinamica si scosti da tali valori, ossia della probabilità che si abbiano scarti, o fluttuazioni, di una data entità. Il concetto di *fluttuazione* è stato introdotto nel par. 1.6.6, dove si è discussa in particolare la fluttuazione dell'energia.

Consideriamo qui le fluttuazioni sull'intero sistema, o su una porzione di esso, purché ancora di dimensioni macroscopiche.

L'equivalenza dei tre insiemi statistici studiati dipende dal fatto che le fluttuazioni sono piccole rispetto ai valori medi: l'insieme canonico (T costante) è equivalente a quello microcanonico (E costante) perché è piccola la fluttuazione dell'energia, e analogamente, se nell'insieme grancanonico sono piccole le fluttuazioni di E e di N, i tre insiemi si equivalgono. Mentre per il calcolo dei valori medi è indifferente la scelta dell'insieme statistico, per il calcolo delle fluttuazioni in generale non è così.

Se le fluttuazioni sono grandi rispetto ai valori medi, i valori medi stessi perdono di interesse e la descrizione termodinamica incontra il suo limite.

Si è già visto che, mentre il valore medio della fluttuazione di una variabile termodinamica A non è significativo (è sempre nullo), una misura conveniente delle fluttuazioni è data dallo scarto quadratico medio $\overline{\Delta A^2}$ [1.125], o dalla sua radice quadrata, o dal rapporto di quest'ultima con il valore medio $\overline{A}$ [1.126], detto anche *fluttuazione media*, o relativa. Le fluttuazioni possono essere calcolate, e misurate, anche per sottoinsiemi piccoli, ma sempre macroscopici, dell'insieme complessivo – per esempio su volumi piccoli dell'intero sistema.

1.11.1. Esempi di fluttuazioni

Poiché un sistema macroscopico è costituito da un numero grande di particelle i parametri macroscopici che lo caratterizzano subiscono fluttuazioni così piccole, rispetto ai valori medi, che la loro esistenza non dà luogo a fenomeni facilmente osservabili; fanno eccezione gli stati del sistema in prossimità delle transizioni di fase. Se invece si considerano porzioni più piccole dell'intero sistema, o si dispone di strumenti d'indagine raffinati, le fluttuazioni possono essere misurate e la loro esistenza può acquistare importanza sul piano pratico.

Densità. Già nel 1900 J. W. Strutt (Lord Rayleigh, 1842-1919) attribuì alle fluttuazioni di densità nell'atmosfera terrestre la diffusione della luce che è responsabile del colore del cielo. L'intensità della radiazione diffusa elasticamente dalle molecole dell'atmosfera è proporzionale alla quarta potenza della frequenza. Se le fluttuazioni non esistessero, il numero n_i di molecole contenute in un volume parziale V_i, rispetto a un sistema (gas) di N molecole in un volume V, sarebbe semplicemente proporzionale a V_i/V; in realtà si hanno fluttuazioni rispetto al

valore medio :

$$n_i = \bar{n}_i + \Delta n_i \tag{1.255}$$

Quando V_i è abbastanza grande anche $\bar{n}_i$ è grande e le fluttuazioni che occorrono con frequenza apprezzabile sono piccole rispetto a $\bar{n}_i(|\Delta n_i| \ll \bar{n}_i)$. Consideriamo invece un volume parziale di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della luce ($V_i \sim \lambda^3 \sim (5 \cdot 10^{-5}\text{cm})^3$); esso contiene ancora, in media, un numero di molecole abbastanza grande: in condizioni normali è $\bar{n}_i \sim 10^6$. In questa situazione le fluttuazioni Δn_i non sono più trascurabili rispetto a $\bar{n}_i$ (sono circa l'uno per mille) e corrispondentemente fluttua l'indice di rifrazione, che dipende dalla densità; di conseguenza il gas, rispetto ad un fascio di luce incidente, non si comporta semplicemente come un mezzo rifrangente ma dà luogo anche a fenomeni di diffusione. Il colore azzurro del cielo diurno è appunto una prova dell'esistenza di fluttuazioni di densità nei gas che costituiscono l'atmosfera terrestre; inversamente, come è noto, agli osservatori su un satellite o sulla Luna il cielo appare nero e punteggiato di stelle. Per completezza bisognerebbe discutere anche perché le stelle e le galassie non fanno apparire uniformemente luminoso il cielo, ma questo argomento esula dalla M.S. e rientra nelle prove della finitezza dell'universo (paradosso di Olbers).

Moto browniano. Il botanico inglese Robert Brown nel 1827 osservò che piccole particelle solide (pollini, di diametro di $\sim 10^{-4}$ cm) in sospensione in un liquido sono animate da un moto incessante e irregolare, inizialmente attribuito al fatto che il polline è *vivo*; questo fenomeno può apparire come un aspetto della danza del pulviscolo atmosferico illuminato da un raggio di sole, descritta da Lucrezio duemila anni prima: "Lì vedrai molte particelle che mutano il loro corso sotto l'impatto di colpi invisibili, che sono respinte, che vanno qua e là, in tutte le direzioni. Devi capire che esse devono la loro agitazione agli atomi" (in realtà il moto normalmente osservato nel pulviscolo è causato prevalentemente da deboli correnti di convezione). In seguito si vide che il fenomeno è generale, purché le dimensioni delle particelle siano sufficientemente piccole. Einstein nel 1905 interpretò correttamente il fenomeno, attribuendolo alle fluttuazioni negli urti delle molecole del fluido con le particelle in sospensione e calcolò esplicitamente il percorso quadratico medio delle particelle di raggio a nel tempo t:

$$\overline{r^2}(t) = \frac{2}{3}\frac{kT}{3\pi\eta a}t \tag{1.256}$$

dove η è la viscosità del fluido. Misure successive di Jean Perrin, su particelle di resina dello stesso raggio ($2 \cdot 10^{-5}$ cm) in sospensione colloidale, confermarono questa interpretazione e consentirono una determinazione accurata del numero di Avogadro ($N_0 = R/k$); Perrin studiò la sedimentazione delle particelle connessa al moto browniano perché la densità in funzione dell'altezza nella colonna del fluido è determinata dall'equilibrio dinamico fra la forza di gravità (tenuto conto della spinta di Archimede), che tende a far discendere le particelle, e l'agitazione termica, che tende a disperderle in altezza.

Il comportamento di una microbilancia di torsione costituisce una variante interessante del moto browniano. Uno specchio leggero è appeso ad un filo sottile di quarzo, in modo che quando lo specchio ruota di un piccolo angolo si produca una debole coppia di richiamo; le deflessioni angolari sono rivelate per mezzo di un raggio di luce riflesso dallo specchio. Questo strumento è stato usato per misure di piccoli momenti (Cavendish, costante di gravitazione universale). Si osserva che in condizioni di equilibrio termico lo specchio compie oscillazioni irregolari intorno ad una orientazione media; mentre nel moto browniano si misura $\overline{r^2}$ o $\overline{x^2}$, in questo caso si misura la media quadratica della deflessione. Le fluttuazioni dell'orientazione dello specchio sono dovute agli urti casuali delle molecole del gas e alle fluttuazioni nella ripartizione dell'energia (cinetica e potenziale) degli atomi dello specchio.

Rumore termico. Se una resistenza elettrica R è collegata ad un amplificatore di tensione sensibile, si osservano fluttuazioni della tensione. Esse sono dovute alle fluttuazioni di densità degli elettroni nella resistenza, che provocano dissimmetrie nella distribuzione della carica, quindi differenze di potenziale. Lo stesso tipo di fluttuazione si osserva nella corrente di emissione termoionica. Questi fenomeni sono strettamente collegati al moto browniano.

Fu H. Nyquist il primo a dimostrare, nel 1928, che il rumore che ha origine dalle fluttuazioni termiche è collegato all'impedenza del circuito. Nel caso di una resistenza pura egli trovò che il valore quadratico medio delle fluttuazioni della differenza di potenziale è indipendente dalla natura della resistenza ed è espresso dalla relazione:

$$\overline{\Delta V^2} = 4RkT\Delta f \tag{1.257}$$

dove Δf è la banda di frequenza nella quale V è misurato. La *relazione di Nyquist* ha anche un interesse più generale, perché mostra come un parametro legato alle proprietà di trasporto, la resistenza elettrica,

sia esprimibile in funzione delle proprietà di equilibrio statistico di un sistema fisico. Essa è un caso particolare di un teorema più generale, il *teorema di fluttuazione-dissipazione* (a cui si accenna in *Appendice B*), che stabilisce la relazione fra le fluttuazioni di una grandezza fisica e il processo dissipativo che si ha quando il sistema è soggetto ad una sollecitazione esterna (campo elettrico, gradiente termico, gradiente di concentrazione) che lo porta fuori dall'equilibrio e dà luogo a processi irreversibili.

Le fluttuazioni di tensione o di corrente, note come rumore termico o rumore di Johnson, hanno anche un'importante conseguenza pratica, perché mascherano piccoli segnali, rendendone difficile la misura. Fino a quando non sono stati sviluppati strumenti elettronici opportuni (amplificatori lock-in), era difficile osservare effetti fisici che danno un segnale inferiore al rumore; oggi ci si spinge facilmente a rapporti segnale-rumore dell'ordine di 10^{-5}.

Fluttuazione della magnetizzazione. Consideriamo un sistema costituito da particelle non interagenti, ciascuna delle quali abbia un momento magnetico μ in grado di orientarsi in un campo magnetico $\mathbf{H}$. Supponiamo che gli effetti della indistinguibilità siano trascurabili e che siano possibili solo due orientazioni, parallela e antiparallela (spin uguale a 1/2). L'energia di interazione per particella ha due possibili valori:

$$\epsilon(\vartheta) = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}\,, \quad \epsilon_{\pm} = \pm\mu H \tag{1.258}$$

Questo è un esempio del sistema discusso nel par. 1.7.3. Trattandolo con la statistica di Boltzmann si ottiene per il numero medio di occupazione dei due livelli il risultato [1.154], con $\epsilon = \mu H$. Il momento magnetico medio per particella, orientato come $\mathbf{H}$, e la magnetizzazione media M sono:

$$\begin{gathered} \bar{\mu} = \mu\Big(\frac{N_- - N_+}{N}\Big) = \mu \quad \operatorname{tgh}\frac{\mu H}{kT} \approx \frac{\mu^2 H}{kT} \\ \overline{M} = \sum_{i=1}^{N} \bar{\mu}_i = N\bar{\mu} \end{gathered} \tag{1.259}$$

La relazione approssimata si ottiene quando l'argomento della tangente iperbolica è molto piccolo ($\mu H \ll kT$).

Calcoliamo lo scarto quadratico medio della magnetizzazione M, sempre nel caso di assenza di correlazione fra le orientazioni dei vari

spin. È facile verificare che $\overline{\mu^2} = \mu^2$; si ha quindi:

$$\overline{\Delta M^2} \equiv \overline{(M - \overline{M})^2} = \overline{\left[\sum_{i=1}^{N}(\mu_i - \bar{\mu}_i)\right]^2} =$$

$$[1.260] \qquad = \overline{\sum_{i=1}^{N}(\mu_i - \bar{\mu}_i)^2} = \sum_{i=1}^{N}(\overline{\mu_i^2} - \bar{\mu}_i^2) = N(\overline{\mu_i^2} - \bar{\mu}_i^2) =$$

$$= N\left(\mu^2 - \mu^2 \mathrm{tgh}^2 \frac{\mu H}{kT}\right) = \frac{N\mu^2}{\cosh^2 \frac{\mu H}{kT}}$$

Nel secondo passaggio si è tenuto conto del fatto che i termini misti $\overline{(\mu_i - \overline{\mu}_j)(\mu_j - \overline{\mu}_j)}$ del quadrato sono nulli perché le orientazioni della i-esima e della j-esima particella sono indipendenti; nell'ultimo passaggio si è usata la relazione $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$. Dalla [1.259] segue che la fluttuazione relativa è:

$$[1.261] \qquad \frac{\sqrt{\overline{\Delta M^2}}}{\overline{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sinh \frac{\mu H}{kT}}$$

Dunque, come nel caso dell'energia, è inversamente proporzionale a $N^{1/2}$. Le fluttuazioni della magnetizzazione diventano rilevanti in prossimità della temperatura di transizione fra lo stato paramagnetico e lo stato ferromagnetico (o a stati magneticamente ordinati); allora questo tipo di trattazione è insufficiente ed è necessario addentrarsi in un capitolo diverso della M.S., quello dei *fenomeni critici*.

1.11.2. Fluttuazioni e funzioni di risposta

In questo paragrafo consideriamo alcune delle proprietà delle fluttuazioni senza addentrarci nella dimostrazione della loro validità.

Nel caso di fluttuazioni relativamente piccole, quali si hanno normalmente nei sistemi macroscopici non in prossimità delle transizioni di fase, la distribuzione di probabilità ha forma gaussiana:

$$[1.262] \qquad w(\Delta A)dA = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta A^2}}} \exp\left(-\frac{\Delta A^2}{2\overline{\Delta A^2}}\right) dA$$

Una proprietà caratteristica delle fluttuazioni sta nel fatto che esse sono legate a funzioni che esprimono la reazione del sistema ad una perturbazione esterna, ossia alle *funzioni di risposta*. Il calore specifico traduce la risposta del sistema ad una variazione dell'energia interna

dovuta alla immissione di una quantità di calore δQ; si è visto nel par. 1.6.6 che il calore specifico è legato alla fluttuazione di energia dalla relazione:

$$C_V = \frac{1}{kT^2}\overline{\Delta E^2} \tag{1.263}$$

In modo analogo, partendo dall'insieme grancanonico, si ottiene la relazione fra la compressibilità isoterma κ_T e la fluttuazione del numero di particelle:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial P} = \frac{1}{nkT}\frac{\overline{\Delta N^2}}{\overline{N}} \tag{1.264}$$

n è il numero medio di particelle per unità di volume; la compressibilità ha il significato di funzione di risposta della densità alla variazione della pressione: le fluttuazioni del numero delle particelle (o della densità) sono tanto più grandi quanto più comprimibile è il sistema. Nei gas reali in prossimità del punto critico una variazione finita del volume non dà luogo a variazioni di pressione, ossia la compressibilità tende all'infinito; in questo caso le fluttuazioni della densità su scala locale sono tanto grandi da dare alla sostanza un'apparenza lattescente. Al di sotto del punto critico, sulla curva di coesistenza fra la fase liquida e quella gassosa nel diagramma (P, T), sono compresenti il vapore saturo e gocce di liquido, ossia le variazioni di densità coprono un intervallo molto ampio; κ_T è infinita ma in questo caso la teoria delle fluttuazioni non è applicabile e la [1.262] perde di validità; il problema va affrontato nel quadro, più complesso, delle transizioni di fase del prim'ordine.

La suscettività paramagnetica χ_T esprime la variazione ∂M della magnetizzazione al variare del campo magnetico H. Derivando la [1.259] e sostituendo la [1.260] si trova che essa è legata alla fluttuazione della magnetizzazione dalla relazione:

$$\chi_T \equiv \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{1}{kT}\overline{\Delta M^2} \tag{1.265}$$

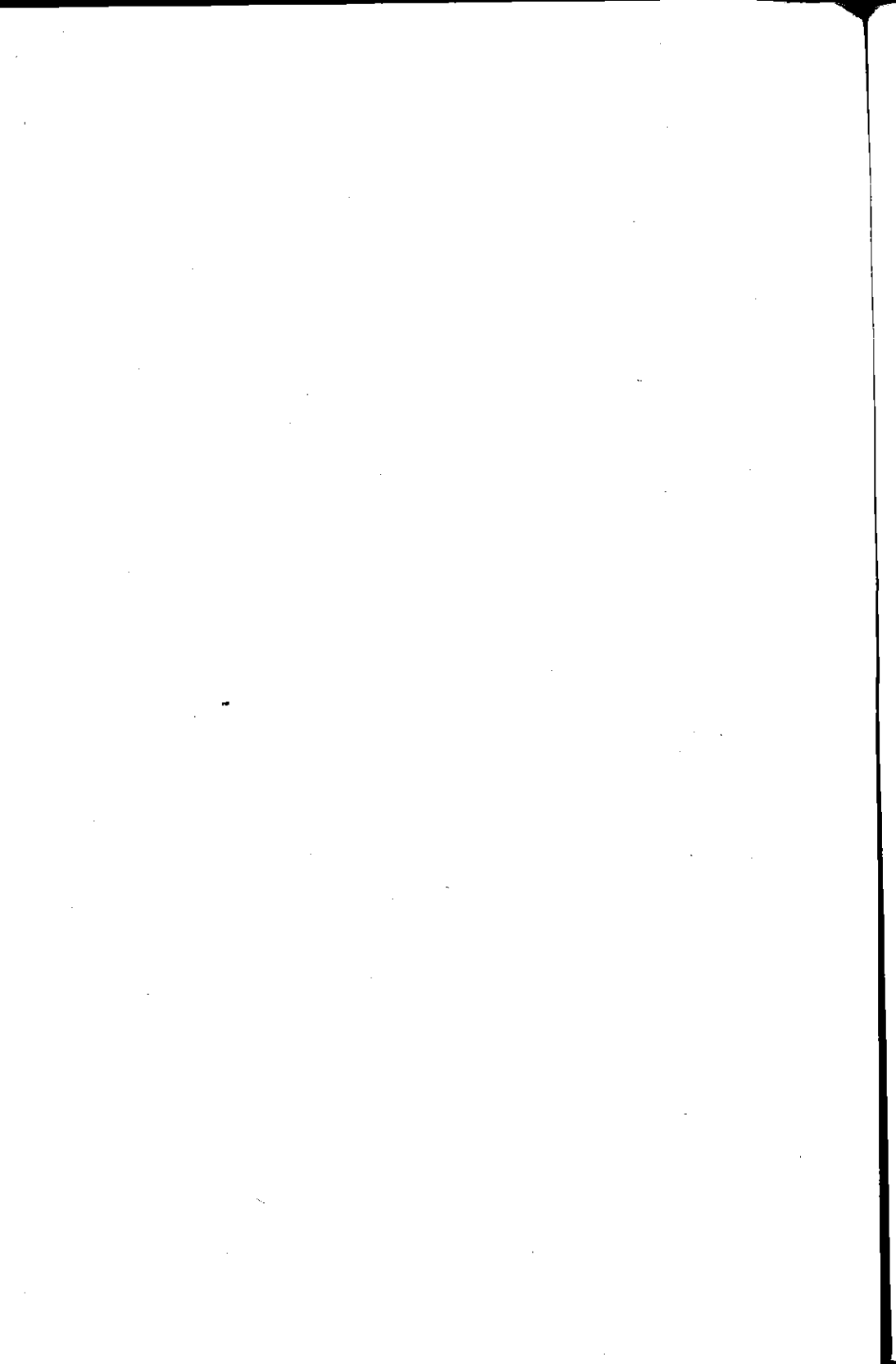
Correlazione fra le fluttuazioni. Le fluttuazioni spontanee che hanno luogo in zone differenti un sistema fisico, o nella stessa zona ma a tempi differenti, non sono indipendenti; l'esistenza di una fluttuazione $\Delta A(r,t)$ in un elemento di volume nell'intorno del punto r influisce sulla probabilità di una fluttuazione $\Delta A(r+\delta r, t)$, e analogamente una fluttuazione $\Delta A(r, t_1)$ all'istante t_1 influisce sulla probabilità dei suoi

diversi valori ad un tempo successivo, $\Delta A(\mathbf{r}, t_1 + \tau)$. Le fluttuazioni sono dunque *correlate* nello spazio e nel tempo. È conveniente studiare tali correlazioni tramite la media statistica del loro prodotto:

[1.266] $$f(\delta r) \equiv \overline{\Delta A(r,t)\Delta A(r+\delta r,t)} \quad \text{(correlazione spaziale)}$$

[1.267] $$f(\tau) \equiv \overline{\Delta A(r,t)\Delta A(r,t+\tau)} \quad \text{(correlazione temporale)}$$

La simmetria delle equazioni della meccanica rispetto all'inversione del tempo (in assenza di campi magnetici esterni) implica che sia $f(\tau) = f(-\tau)$. Al crescere di δr, o di τ, in generale le funzioni di correlazione tendono rapidamente ad annullarsi; la correlazione spaziale diventa rilevante anche a distanze macroscopiche in prossimità dei punti critici: transizione para-ferromagnetiche, ordine-disordine nelle leghe, liquido-gas ecc. Analogamente si possono introdurre le funzioni di correlazione per le fluttuazioni di due variabili differenti.

Lo studio delle funzioni di correlazione è molto importante in vari campi della fisica; qui tuttavia non viene sviluppato, dati i limiti di questa trattazione.

2
Atomi a molti elettroni e molecole semplici

Questo capitolo e il successivo presuppongono, oltre alle nozioni elementari sull'atomo, sulle proprietà degli elementi chimici e sul sistema periodico di Mendeleev, la conoscenza di aspetti essenziali della meccanica quantistica, inclusi i metodi approssimati, e la soluzione del problema di un elettrone in un campo coulombiano e in un campo centrale. Supponiamo dunque che lo studente conosca le proprietà del più semplice degli atomi, l'atomo di idrogeno e la loro corretta interpretazione: stati quantici, livelli energetici, struttura fine e iperfine, probabilità di transizione e vite medie, influenza di campi magnetici ed elettrici.

Queste conoscenze, almeno in Italia, sono acquisite in parte nei corsi del primo biennio ma soprattutto nel corso, parallelo a quello di Struttura della materia, di Istituzioni di fisica teorica, e non vengono qui esposte di nuovo per economia di discorso; alcune duplicazioni sono tuttavia inevitabili. Sarebbe opportuno che, al momento di affrontare questo secondo capitolo, il corso di Istituzioni avesse già fornito allo studente le conoscenze necessarie per passare dallo studio dei sistemi a una particella a quello dei sistemi a più particelle interagenti e dei metodi di soluzione approssimati.

Questa esigenza pone problemi non semplici di coordinamento fra i corsi; realisticamente assumiamo che, nei casi in cui il coordinamento completo non è possibile, fatti, concetti e dimostrazioni vengano accettati in una prima fase "sulla fiducia", rinviando per una comprensione più approfondita all'esposizione parallela o successiva nell'ambito del corso di Istituzioni di fisica teorica. Una scelta diversa comporterebbe inutili ripetizioni e la riduzione degli argomenti affrontati, già necessariamente contenuti.

In questo capitolo, dopo un'introduzione sulle proprietà generali degli atomi e sui principali metodi sperimentali per studiarle, si esamineranno con maggior dettaglio alcuni problemi significativi sugli atomi a più elettroni, problemi che si prestano ad applicazioni istruttive della meccanica quantistica. Non si discuteranno invece i primi

modelli quantistici (Thomson, Bohr, Bohr-Sommerfeld), anche perché inessenziali alla trattazione degli atomi complessi. Nella seconda parte si discuteranno le proprietà delle molecole semplici, limitandosi ad alcuni problemi significativi; la fisica molecolare è un campo immenso ed è impossibile presentare, in questa sede, una trattazione più completa.

Molti testi più completi di fisica atomica e molecolare sono disponibili; ne indichiamo alcuni, in ordine di difficoltà crescente: Eyring, Walter, Kimball, 1953; Bransden, Joachin, 1992; Slater, 1985; Cini, 1992. Per le basi della meccanica quantistica indichiamo due testi, fra i molti esistenti: Destri, Onofri (in stampa); Landau, Lifchitz, 1976.

2.1
Introduzione alle proprietà degli atomi

Gli elementi chimici sono costituiti da atomi contraddistinti da una stessa carica nucleare $+eZ$, multiplo intero della carica elettronica $-e$ ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ coulomb); Z è il numero atomico, che caratterizza la posizione sequenziale di ogni elemento nel sistema periodico (cfr. *infra*, tab. 2.3). Sula Terra esistono quasi tutti gli elementi con Z da uno (idrogeno) a 92 (uranio); mancano il tecnezio ($Z = 43$), il promezio ($Z = 61$) e l'astato ($Z = 85$), creati artificialmente tra il 1937 e il 1945, il cui nucleo è instabile. Altri elementi instabili con Z che va da 93 (nettunio) a 109 (meitnerio) sono stati creati artificialmente e sono conosciuti come transuranici; il più noto di essi è il plutonio ($Z = 94$), prodotto nei reattori nucleari e impiegato per costruire bombe atomiche.

I nuclei dei due elementi più leggeri, secondo il modello *standard*, si sono formati nel periodo iniziale della formazione dell'universo, altri elementi leggeri nei processi di fusione termonucleare nelle stelle di prima generazione (nucleosintesi); gli elementi via via più pesanti si sono formati nelle esplosioni delle *supernovae*. In natura, in condizioni normali, solo pochi elementi presentano i loro atomi come particelle quasi isolate, allo stato gassoso. Nella maggioranza dei casi gli atomi sono legati chimicamente nelle molecole o si aggregano negli stati condensati della materia (solido, liquido), perdendo così la loro individualità e buona parte delle loro proprietà fisiche. Per studiare sperimentalmente le proprietà fisiche degli atomi della maggior parte degli elementi è quindi necessario realizzare artificialmente le condizioni in cui gli atomi si presentano come particelle isolate, per esempio dissociando le molecole di un gas con scariche elettriche, o vaporizzando

con scariche ad arco elementi altofondenti; le tecniche per ottenere tali condizioni hanno avuto sviluppi importanti in anni recenti, consentendo anche di studiare atomi isolati quasi in assenza dell'agitazione termica.

Uno o più elettroni possono essere rimossi con vari mezzi da un atomo, che allora si trasforma in ione positivo; gli atomi di alcuni elementi possono legare un elettrone in più e trasformarsi in ioni negativi (affinità elettronica > 0). Anche lo studio degli ioni isolati rientra nella fisica atomica ed è condotto con le stesse tecniche sperimentali e gli stessi metodi teorici che si impiegano per studiare gli atomi elettricamente neutri.

2.1.1. Parametri fisici

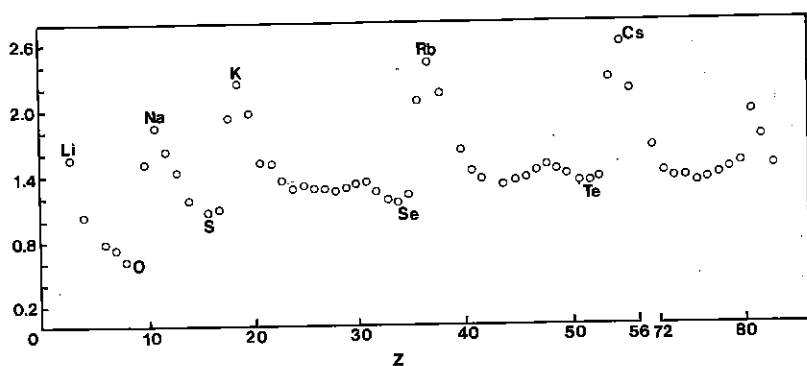
Massa. Negli atomi neutri il numero degli elettroni è Z, così da bilanciare la carica positiva del nucleo. La massa atomica dipende dalla massa del nucleo; ad uno stesso Z corrispondono nuclei con massa diversa (isotopi) perché diverso è il numero di neutroni che contengono, quindi gli atomi di uno stesso elemento possono avere massa diversa; è detto numero di massa la somma del numero Z di protoni e del numero N di neutroni che un nucleo contiene: $A = Z + N$. L'ossigeno naturale, ad esempio, è una miscela di tre isotopi stabili ^{16}O, ^{17}O e ^{18}O, con larga prevalenza dell'isotopo leggero; l'indice in alto corrisponde al numero di massa. L'unità di massa atomica è un dodicesimo della massa del ^{12}C ed equivale a $1,66 \cdot 10^{-24}$ grammi, 1.823 volte maggiore della massa dell'elettrone. La massa dell'atomo è la somma delle masse del nucleo e degli elettroni, diminuita del termine $M = E_t/c^2$ (difetto di massa atomico), che tiene conto dell'equivalenza relativistica fra massa ed energia; E_t è l'energia di legame, ossia l'energia necessaria per strappare tutti gli elettroni; il difetto di massa è trascurabile negli atomi leggeri e in quelli più pesanti è dell'ordine della massa dell'elettrone, quindi circa un milionesimo della massa atomica. In prima approssimazione dunque la massa di un atomo è uguale a quella di un suo nucleo. Essa è determinata con accuratezza con la spettrometria di massa (J. J. Thomson, 1911; F. W. Aston, 1920) o, su isotopi monoatomici puri, dividendo il peso di una mole per il numero di Avogadro.

Numero atomico. Corrisponde al numero di protoni del nucleo atomico, al numero di elettroni dell'atomo neutro e al numero d'ordine nel sistema periodico. Come si è detto, Z è il parametro che caratterizza ogni elemento chimico. Esso è stato determinato con esperienze

di diffusione elastica di particelle α e, con maggior precisione, dagli spettri di emissione X (par. 2.1.5); Dimitri Ivanovic Mendeleev (1834-1907) l'ha determinato già nel secolo scorso, con qualche incertezza, basandosi sulle proprietà chimiche e sui pesi atomici.

Dimensioni. Gli atomi sono particelle a simmetria sferica ma non possono essere considerati come sfere di raggio R rigorosamente definito; la densità degli elettroni infatti, a partire da una certa distanza dal nucleo, diminuisce rapidamente coll'aumentare della distanza, ma non è mai rigorosamente nulla. La definizione di R dipende dal metodo di misura, ma i vari metodi adottati e i calcoli approssimati sulla distribuzione degli elettroni danno risultati qualitativamente concordi. Il raggio atomico può essere determinato dal libero cammino medio degli atomi che diffondono in un gas, da esperienze di collisione diretta di fasci atomici, dall'equazione di stato dei gas reali (covolume), dalla misura delle distanze interatomiche nei solidi, dall'analisi accurata delle figure di diffrazione X (par. 3.4.3); l'ordine di grandezza di R è 1 Å.

I raggi atomici, come le proprietà chimiche, hanno un andamento periodico (fig. 2.1); sono elevati per i metalli alcalini, piccoli per gli elementi del IV, V e VI gruppo nel sistema periodico, relativamente costanti per gli elementi con proprietà chimiche simili, come le terre rare; nell'ambito di uno stesso gruppo aumentano gradualmente con Z.

FIGURA 2.1
Raggi atomici medi (in ångström)

Struttura interna. Il nucleo atomico, il cui raggio è dell'ordine di

$10^{-13} \div 10^{-12}$ cm, è al centro dell'atomo; esso racchiude quasi tutta la massa atomica. Il resto del volume è occupato dagli Z elettroni, distribuiti con una densità $\rho(r)$ che può essere misurata con la diffrazione X o elettronica (par. 3.4.3) o calcolata con metodi approssimati; ρ non varia monotonamente al crescere di r, ma presenta massimi e minimi e tende rapidamente a zero quando r supera il limite che qualitativamente definisce il raggio atomico (*infra*, fig. 2.15).

Questa struttura a nucleo massivo centrale con carica $+Ze$ è stata individuata da Ernest Rutherford nel 1911, sulla base delle misure fatte da H. Geiger ed E. Marsden sulla diffusione di particelle α da parte di lamine sottili.

2.1.2. Proprietà elettriche e magnetiche

Polarizzabilità elettrica. Posti in un campo elettrico statico gli atomi acquistano un momento dipolare; si definisce polarizzabilità il rapporto fra il momento indotto ed il campo applicato, per campi non troppo intensi. La polarizzabilità atomica si ottiene da misure della costante dielettrica; è dell'ordine di 10^{-24} cm^{-3} (CGS), non dipende dalla temperatura e mostra un andamento periodico. È minima per i gas nobili, massima per i metalli alcalini e varia poco per elementi con proprietà chimiche simili; all'interno dello stesso gruppo aumenta al crescere di Z. Diamo alcuni valori, in unità 10^{-24} cm^{-3} per i gas nobili e per gli alcalini:

He: 0,2	Ne: 0,4	Ar: 1,6	Kr: 2,5	Xe: 4,0	Rn: 5,3
Li: 24	Na: 24	K: 43	Rb: 47	Cs: 60	Fr: 49

Esiste dunque una certa correlazione fra polarizzabilità e raggio atomico.

Momento magnetico. Gli atomi di alcuni elementi sono diamagnetici, ossia non hanno un momento magnetico permanente (diverso da zero in assenza di un campo magnetico esterno); in presenza di un campo acquistano un momento magnetico antiparallelo al verso del campo, proporzionale al campo e indipendente dalla temperatura. Altri elementi, anche allo stato atomico, sono paramagnetici, ossia hanno un momento magnetico non nullo anche in assenza di campo. Il campo magnetico esterno, agendo su un gas paramagnetico, dà un'orientazione preferenziale ai momenti magnetici atomici (cfr. [1.259] e par. 2.11). La misura diretta del momento magnetico atomico – e

della sua quantizzazione spaziale – è stata fatta con il famoso esperimento di Stern e Gerlach (1921) sulla deviazione di un fascio di atomi di argento in un forte gradiente di campo magnetico perpendicolare al fascio; misure indirette si fanno con la spettroscopia ottica (effetto Zeeman) e con la spettroscopia a microonde (risonanza paramagnetica elettronica, o EPR).

In ogni caso anche negli atomi paramagnetici è presente un contributo diamagnetico.

Il momento magnetico atomico è dell'ordine del *magnetone di Bohr*: $\mu_B = e\hbar/2m_e c = 0,927 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss. Anche il nucleo atomico ha, in genere, un momento magnetico, ma inferiore di circa tre ordini di grandezza, di conseguenza gli effetti fisici ad esso dovuti sono piccoli (struttura iperfine delle righe spettrali).

2.1.3. Proprietà spettroscopiche

La spettroscopia è stata storicamente lo strumento principe nello studio degli atomi, anche quando il concetto stesso di atomo non era ancora fermamente stabilito. Mezzo secolo prima che Ernest Rutherford (1871-1937) formulasse il suo modello planetario di atomo e che Niels Bohr (1885-1962) fornisse una prima interpretazione della quantizzazione delle orbite elettroniche (1913), la spettroscopia ottica aveva incominciato a fornire una larga massa di dati sulle proprietà fisiche degli elementi. Già alla metà del Settecento Th. Melvill aveva osservato che la luce emessa da un gas incandescente è composta da un gran numero di frequenze discrete dette *righe di emissione*; in seguito si scoprì che un gas esposto a luce bianca assorbe solo radiazioni di frequenza definita, dette *righe di assorbimento* (spettro discreto). Dopo la metà del secolo scorso Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) dimostrarono che l'insieme delle righe è caratteristico dell'elemento chimico in esame, ossia che ogni elemento ha un suo *spettro ottico* caratteristico, e che le frequenze di assorbimento coincidono con alcune delle frequenze di emissione. Nel 1885 Johann Jacob Balmer (1825-1898) individuò una regolarità significativa nello spettro di emissione dell'idrogeno atomico e scrisse la famosa formula che fu alla base dell'interpretazione di Bohr. La determinazione sempre più accurata delle frequenze si rese possibile soprattutto grazie allo sviluppo di reticoli di diffrazione di alta perfezione; oltre che dalla frequenza, una riga spettrale è caratterizzata dalla sua intensità, misurabile con rivelatori opportunamente tarati.

La scoperta di Balmer incentivò la ricerca di relazioni empiriche,

ma quantitative, che rendessero conto della complessità degli spettri di emissione dei diversi elementi. Grazie al lavoro di J. R. Rydberg (1854-1919) e di altri spettroscopisti si ottennero relazioni semplici per i numeri d'onda di *serie spettrali* (insieme di righe di struttura simile, per esempio doppietti, che mostrano la tendenza a convergere verso un limite specifico al crescere della frequenza) di vari elementi, in particolare per gli alcalini; si giunse infine ad un principio abbastanza generale, il *principio di combinazione di Ritz* (1908): per ogni elemento si può individuare empiricamente una serie di numeri τ_i, detti *termini spettrali*; il numero d'onda $\tilde{\nu} \equiv 1/\lambda = \nu/c$ di ogni riga spettrale è rappresentato dalla differenza tra due di essi:

$$\tilde{\nu}_{ij} = \tau_i - \tau_j \qquad [2.1]$$

Una serie spettrale di righe aventi caratteristiche simili risulta dalla differenza di due termini, il primo dei quali è fisso, mentre il secondo fa parte di una successione che tende a zero, così che $\tilde{\nu}_{ij} \to \tau_i$; τ_i è il limite della serie spettrale.

Solo nel caso dell'idrogeno i termini spettrali hanno una forma analitica semplice: $\tau_n = R_H/n^2$ dove n è intero positivo e $R_H = 109.677,6$ cm^{-1} è la costante di Rydberg; in alcuni altri casi (alcalini) i termini spettrali sono rappresentati da formule empiriche semplici; per la maggioranza degli elementi sono numeri ricavati dall'analisi degli spettri, e spesso l'insieme dei termini di un dato elemento è di una complessità sconcertante.

Non tutte le differenze tra i termini spettrali individuati per un dato elemento corrispondono a righe spettrali di intensità misurabile; esistono cioè *regole di selezione* che vietano – o rendono poco probabili – alcune delle combinazioni (par. 2.10).

La serie spettrale dell'idrogeno nella regione infrarossa dello spettro, scoperta da Paschen subito dopo l'enunciazione del principio di Ritz, ne costituì un'importante conferma: $\tilde{\nu}_{3,n} = R_H/3^2 - R_H/n^2$, con $n =$ 4, 5, ...

Le righe spettrali sono spesso associate in *multipletti*, ossia, con una risoluzione sufficiente, si osservano due o più righe a frequenze che differiscono di poco.

Le rimarchevoli proprietà delle serie spettrali indicano con forza che negli atomi deve esistere un meccanismo semplice e generale responsabile del processo di emissione e di assorbimento. Nello schema classico (cariche elettriche rotanti od oscillanti per azione delle interazioni elettriche) tuttavia non era possibile individuare tale meccanismo.

Con l'avvento della meccanica quantistica i termini spettrali furono associati ai livelli *discreti* di energia che l'atomo può assumere: $E_i = -ch\tau_i$; il numero d'onda di conseguenza è associato all'energia perduta dall'atomo nella transizione fra due stati di energia E_j ed E_i: $\tilde{\nu}_{ij}ch \equiv h\nu_{ij} = E_j - E_i$; la transizione è associata all'emissione di un fotone, la cui energia è appunto $h\nu$.

Anche gli spettri ottici, come altre proprietà fisiche prima discusse, mostrano un comportamento che non varia monotonamente con Z, ma in molti casi segue la periodicità del sistema di Mendeleev; oltre al caso già ricordato degli alcalini, altre significative similarità si riscontrano negli atomi del II gruppo (Be, Mg, ...) e nell'elio, negli elementi del sottogruppo Zn, Cd e Hg, negli elementi del terzo gruppo (B, Al, Ga) e in alcuni altri casi.

La radiazione emessa dagli atomi non è caratterizzata solo dalla frequenza, ma anche dalla intensità e *dalla vita media* τ: un gruppo di N atomi, eccitati nello stesso modo al tempo $t_0 = 0$, emette una radiazione di frequenza ν non ad uno *stesso* istante successivo t; i ritardi sono distribuiti in modo analogo a quelli che si hanno in un decadimento radioattivo, così che l'intensità emessa varia come $\exp(-t/\tau)$. Una delle prime misure accurate di τ fu effettuata da Wilhelm Wien (1864-1928), che osservò l'attenuazione della radiazione emessa lungo un fascio atomico di velocità nota.

Grazie ai progressi dell'elettronica e alla disponibilità di impulsi stretti per l'eccitazione oggi le misure di vita media sono molto semplificate. L'ordine di grandezza di τ per le righe più intense nella zona spettrale del visibile è di 10^{-8} secondi e decresce a frequenze via via più elevate.

Nello sviluppo della fisica atomica un ruolo importante ha giocato lo studio degli effetti causati da un campo magnetico esterno. Nel 1896 Peter Zeeman (1865-1943), riprendendo precedenti infruttuosi tentativi di Faraday, osservò per la prima volta che una riga spettrale si divide in più righe se il campo magnetico in cui la sorgente è immersa ha intensità sufficiente da consentirne la risoluzione; nell'ultimo mezzo secolo l'influenza del campo magnetico è stata studiata con tecniche di risonanza magnetica, che richiede l'uso della spettroscopia nella regione spettrale delle microonde. Anche l'analogo effetto di un campo elettrico (effetto Stark, 1913) è stato studiato, sebbene storicamente non abbia avuto un'importanza confrontabile.

La spettroscopia ottica ha avuto grande impulso nell'ultimo ventennio grazie allo sviluppo della tecnologia laser.

2.1.4. Eccitazione per urto e potenziali di ionizzazione

Già nel 1902 Philipp Lenard (1862-1947) aveva scoperto che un fascio di elettroni, accelerati ad energia sufficiente, dell'ordine di alcuni eV [1], urtando gli atomi può dar luogo ad una collisione anelastica nella quale gli atomi vengono ionizzati, ossia perdono un elettrone. Nel 1913 James Franck (1882-1964) e Gustav Hertz (1887-1950) scoprirono, con la famosa esperienza che da loro prese il nome, che anche ad energie inferiori all'energia di ionizzazione, ma ben definite, si hanno urti anelastici; essi fornirono così un'evidenza, indipendente da quella della spettroscopia ottica, dell'esistenza di livelli discreti di energia.

La tecnica delle perdite di energia per urto anelastico è importante anche perché dà luogo a transizioni che non compaiono nella spettroscopia ottica, per l'esistenza di regole di selezione a cui si è prima accennato. In tempi più recenti la spettroscopia elettronica ha avuto grande sviluppo e ha portato, fra l'altro, all'individuazione di stati con due elettroni eccitati (risonanze), nei quali l'atomo ha assorbito un'energia superiore all'energia di ionizzazione, e dai quali decade rapidamente, radiativamente o più frequentemente autoionizzandosi (effetto Auger, par. 2.1.5).

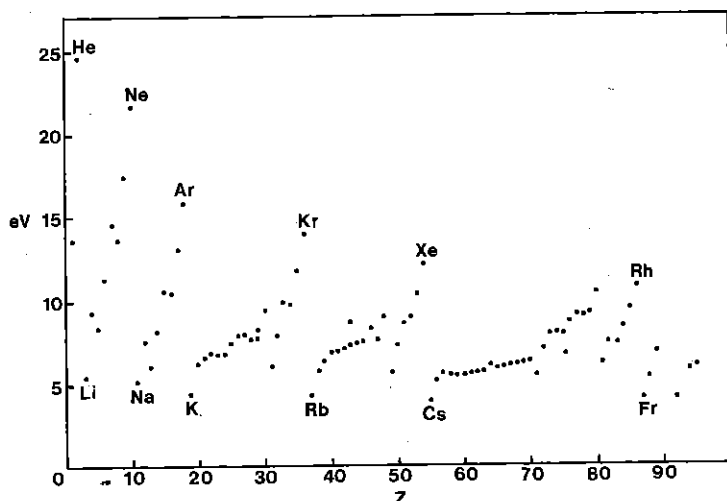
Le esperienze di diffusione di elettroni da parte di atomi sono relativamente semplici quando si tratta di gas monoatomici; in questo caso il fascio di elettroni di energia nota viene diretto su un bersaglio costituito da una cella che contiene il gas; il fascio dopo l'interazione viene analizzato in energia in funzione dell'angolo di diffusione. Per studiare atomi che normalmente sono legati ad altri atomi a formare molecole o solidi è necessario prima produrre un fascio atomico che è in genere di bassa densità ($\sim 10^8$ atomi per cm^3); l'interazione ha luogo all'intersezione fra i due fasci. Questo tipo di esperienza è più complesso del primo.

L'energia di ionizzazione è stata misurata per la maggior parte degli elementi. La figura 2.2 mostra in modo molto evidente un andamento periodico, con una deriva verso valori inferiori al crescere di Z; i gas nobili presentano i valori più alti, gli alcalini quelli più bassi.

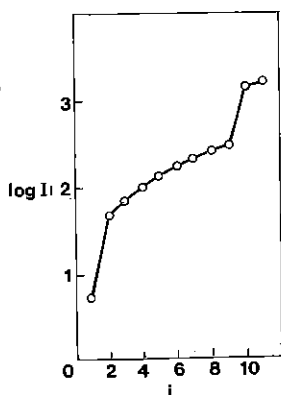
Significativo è l'esame dei potenziali di ionizzazione successivi al primo, cioè dei valori dell'energia per strappare all'atomo via via altri elettroni. La figura 2.3 mostra i potenziali di ionizzazione successivi, dal primo all'undicesimo, del sodio, in scala semilogaritmica; l'atomo di sodio ha appunto $Z = 11$ e undici elettroni; è evidente che c'è un

[1] Un elettrone con energia di un eV ha una velocità di circa $6 \cdot 10^7$ cm/sec.

salto fra il primo e il secondo, una crescita graduale dal secondo al nono, e ancora un salto per gli ultimi due.

FIGURA 2.2
Potenziali di ionizzazione (in eV). È visibile la periodicità: massimi nei gas nobili, minimi negli alcalini, prossimi tra loro nei gruppi di transizione

Cerchiamo di interpretare qualitativamente questi risultati, anticipando approssimazioni che saranno sviluppate più avanti. La crescita graduale è interpretabile come dovuta alla crescente attrazione elettrostatica da parte del nucleo, quando ci si sposta dall'atomo neutro agli ioni di carica via via crescente; i salti suggeriscono che gli elettroni nell'atomo e nei suoi ioni sono distribuiti in gruppi, o shell (gusci), caratterizzati da energie di legame differenti. Estendendo le misure ad altri elementi si ritrova la discontinuità fra gli ultimi due potenziali di ionizzazione e quelli che immediatamente li precedono. Correlando questi risultati a quanto già si conosce sugli stati e sui corrispondenti livelli dell'atomo di idrogeno, è ragionevole associare l'elettrone meno legato ad uno stato $3s$, i successivi otto elettroni agli stati $2p$ e $2s$, gli ultimi due, i più legati, a stati $1s$. Anche in un atomo complesso dunque, nonostante la presenza delle interazioni repulsive fra tutte le coppie di elettroni, gli n elettroni si comportano come se ad ognuno di essi fosse associato uno specifico stato quantico; stati e livelli han-

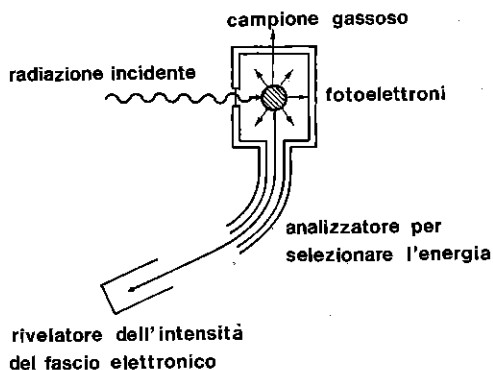
no caratteristiche simili a quelle tipiche dell'idrogeno, dove un unico elettrone risente solo dell'interazione coulombiana del nucleo. Indicazioni analoghe vengono anche dall'analisi degli spettri X (par. 2.1.5). Queste caratteristiche non sono a priori prevedibili, e suggeriscono le approssimazioni da introdurre nel calcolo delle proprietà degli atomi complessi (modello a particelle indipendenti in un campo attrattivo centrale).

FIGURA 2.3
Potenziali di ionizzazione successivi, dal primo all'undicesimo, nel sodio. I bruschi salti fra il primo e il secondo, e fra il nono e il decimo, suggeriscono l'esistenza di diverse shell elettroniche

Effetto fotoelettrico e spettroscopia fotoelettronica. La ionizzazione può essere provocata anche dall'assorbimento di un fotone, purché di energia superiore ad un valore di soglia uguale all'energia di legame dell'elettrone che viene strappato all'atomo, ossia al suo potenziale di ionizzazione. Il fotoelettrone esce dall'atomo con un'energia cinetica uguale alla differenza fra l'energia del fotone incidente e l'energia di legame:

$$E(cin) = h\nu - E_i(leg) \tag{2.2}$$

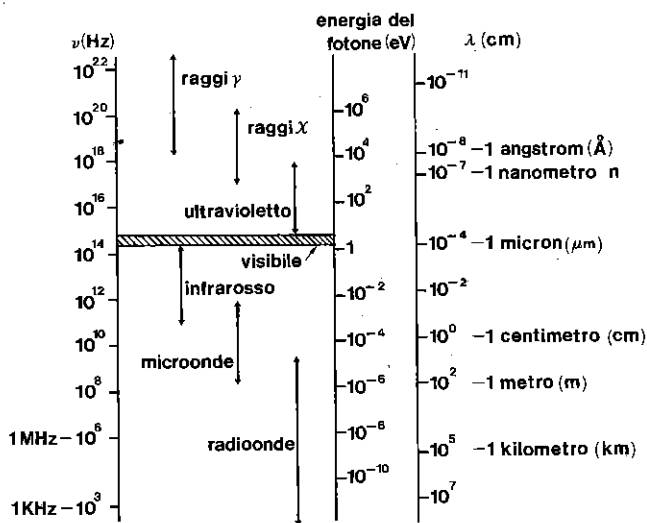
Se ν, e quindi l'energia dei fotoni incidenti, è sufficientemente elevata, analizzando l'energia dei fotoelettroni espulsi si osservano dei massimi di intensità intorno a valori ben definiti e caratteristici per ogni elemento; si può così risalire dalla [2.2] ai diversi valori E_i dell'energia di

legame degli elettroni atomici; il più piccolo di tali valori corrisponde all'energia di prima ionizzazione, di cui si è detto sopra. Questa tecnica, semplice dal punto di vista concettuale, sperimentalmente è delicata, se si vuole ottenere una buona risoluzione in energia (alcuni meV) (fig. 2.4); essa ha applicazioni soprattutto nella fisica molecolare e degli stati aggregati. Se la radiazione incidente è ultravioletta (energia del fotone dell'ordine di decine di eV) la tecnica è nota come UPS (Ultraviolet Photon Spectroscopy); nell'intervallo spettrale dei raggi X (energie dell'ordine dei keV) è nota come XPS, o anche ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – M. K. Siegbahn, 1967), perché uno dei suoi impieghi è appunto l'analisi della composizione chimica di un campione che contiene diversi elementi. Un tipo di sorgente molto adatto è la *radiazione di sincrotone*, perché offre la possibilità di selezionare la frequenza su un intervallo molto ampio; questa è la radiazione emessa, con spettro continuo, da parte di particelle cariche accelerate; sorgenti opportune, molto intense, sono gli acceleratori di elettroni ad anello.

FIGURA 2.4
Schema di apparato per la spettroscopia fotoelettronica

2.1.5. Spettri X ed effetto Auger

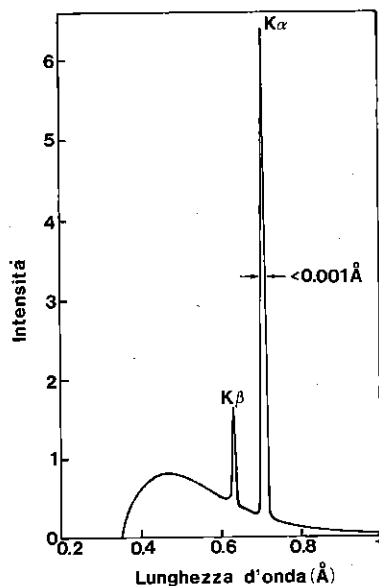
I raggi X furono scoperti nel 1895 da Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), bombardando un metallo con un fascio di elettroni di alta energia; la natura elettromagnetica del nuovo tipo di radiazione fu chiaramente dimostrata da M. von Laue (1875-1960) e collaboratori nel 1912

con l'esperienza di diffrazione da parte di un cristallo (cfr. fig. 3.16) che agisce come un reticolo tridimensionale. Convenzionalmente si assume che la radiazione X abbia lunghezze d'onda comprese fra 0,1 e 10 Å, anche se non esiste un confine definito fra i raggi X *molli* ($\lambda \geq 10$ Å) e l'ultravioletto spinto; a questo intervallo di lunghezze d'onda corrispondono fotoni di energia compresa fra 10^3 e 10^5 eV (fig. 2.5). Nello stesso intervallo spettrale dei raggi X, e più oltre verso le lunghezze d'onda molto piccole, la radiazione elettromagnetica prende il nome di radiazione γ quando ha origine da fenomeni nucleari e da annichilazione; qui consideriamo la radiazione X che coinvolge fenomeni atomici, quindi non discutiamo la Bremsstrahlung, pur presente nello spettro dei generatori convenzionali (fig. 2.6); la *Bremsstrahlung* è dovuta alla decelerazione degli elettroni nel campo di un nucleo atomico e costituisce la frazione continua dello spettro dei raggi X convenzionali.

FIGURA 2.5
Spettro della radiazione elettromagnetica

Emissione. Quando un atomo, colpito da un elettrone o da un fotone di energia sufficientemente elevata, perde un elettrone, lo ione residuo viene a trovarsi in uno stato instabile; successivamente, dopo un tempo breve ($\sim 10^{-15}$ sec), emette radiazione elettromagnetica, oppure emette un secondo elettrone (effetto Auger). Esaminiamo il primo

caso. Lo spettro d'emissione è formato da un numero relativamente piccolo di righe la cui frequenza dipende dall'elemento irraggiato (*radiazione caratteristica*); se Z non è troppo piccolo ($\geq$ 12) le righe cadono nell'intervallo spettrale dei raggi X.

Anche nel caso degli spettri X, come in quello degli spettri ottici, le righe possono essere raggruppate in serie che mostrano un addensamento verso un loro limite alle alte frequenze; la notazione familiare di queste serie, a partire da quelle a frequenze maggiori, è K, L, M, N ecc. A differenza degli spettri ottici e di altre proprietà degli atomi, gli spettri X dei vari elementi non cambiano bruscamente passando da un elemento al successivo, non hanno un comportamento periodico ma sono simili e variano in modo semplice e monotonamente al crescere del numero atomico; i termini spettrali (cfr. [2.1]) sono espressi con buona approssimazione da formule semplici, simili a quelle dell'idrogeno e degli alcalini.

FIGURA 2.6
Spettro tipico di un generatore di raggi X convenzionale, con anticatodo in molibdeno

Nel 1913 Henry Moseley (1887-1915), studiando lo spettro di emis-

sione di 39 elementi, dall'alluminio all'oro, scoprì che esiste una relazione semplice fra la frequenza ν_n della n-esima riga di ogni serie ed il numero atomico dell'elemento bombardato:

$$\sqrt{\nu_n} = C_n(Z - \sigma) \tag{2.3}$$

C_n è indipendente da Z e σ dipende solo dalla serie considerata. A quel tempo il numero atomico non aveva ancora un significato preciso ma indicava, con qualche incertezza, il numero d'ordine dell'elemento nel sistema periodico. Moseley stesso interpretò la sua legge sulla base del modello di Bohr, che era stato proposto da poco: Z fu identificato come la carica nucleare in unità di carica elettronica e σ come lo schermo esercitato su di essa da parte degli elettroni prossimi al nucleo; in questo modo i termini spettrali assumono una forma simile a quella dei termini dell'idrogeno:

$$\tilde{\nu}_{ij} = R_H(Z - \sigma)^2\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2}\right) \tag{2.4}$$

i e j, interi positivi ($j > i$), giocano il ruolo del numero quantico principale.

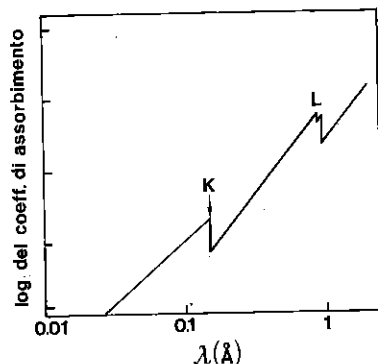
Lo spettro X dunque suggerisce che il comportamento degli elettroni più legati con buona approssimazione è determinato dal potenziale centrale attrattivo del nucleo, parzialmente schermato; di conseguenza gli elettroni sono suddivisi in gruppi ai quali corrispondono livelli energetici discreti la cui energia è determinata essenzialmente dal numero quantico principale, come nel caso dell'idrogeno. Questo risultato conforta quello già discusso a proposito dei potenziali di ionizzazione successivi: nonostante la presenza e la complessità delle interazioni repulsive interelettroniche, in prima approssimazione gli elettroni atomici si comportano come particelle indipendenti in un potenziale centrale opportuno.

Oltre che per bombardamento elettronico di un solido lo spettro X caratteristico si ottiene irraggiando con radiazione X di frequenza sufficientemente elevata atomi isolati o legati in molecole, solidi, liquidi; il legame chimico e lo stato di aggregazione modificano solo di poco lo spettro X di un elemento, ben diversamente da quanto accade per gli spettri ottici.

Assorbimento. La presenza nell'atomo di gruppi di elettroni energeticamente differenti è rivelata anche dallo spettro di assorbimento X; il processo in generale è accompagnato dalla ionizzazione dell'atomo.

Il coefficiente di assorbimento, che è proporzionale alla probabilità che un fotone incidente venga assorbito, cresce fortemente al diminuire della frequenza, fino a che, a certi valori di ν caratteristici dell'elemento irraggiato, cala bruscamente (fig. 2.7); questi sono i valori al di sotto dei quali l'energia del fotone non è più sufficiente a strappare all'atomo un fotoelettrone dalla shell K, dalle sub-shell L ecc. (cfr. par. 2.1.4, XPS). I valori delle frequenze caratteristiche (soglia di assorbimento) corrispondono al limite della serie [2.4] per $j \to \infty$; essi dunque crescono monotonamente all'aumentare di Z.

Con l'avvento della luce di sincrotone e il miglioramento della risoluzione spettrale è stato possibile osservare piccole variazioni delle frequenze di soglia dovute all'influenza del legame chimico sui livelli profondi, nel caso di atomi non isolati.

FIGURA 2.7
Coefficiente di assorbimento di raggi X del piombo, in funzione della lunghezza d'onda. Ascissa e ordinata sono in scala logaritmica; l'ordinata è in unità arbitrarie. Gli spigoli corrispondono all'energia di legame della shell K e delle sub-shell L

Effetto Auger. Gli atomi ai quali viene strappato un elettrone profondamente legato si riassestano perdendo l'energia in eccesso non solo per emissione di radiazione X ma anche per autoionizzazione con emissione di un secondo elettrone. L'emissione simultanea di due elettroni dallo stesso atomo (il primo è l'elettrone fotoionizzato) fu osservata direttamente nel 1923 da C. T. R. Wilson (1869-1959) in una camera a nebbia, lo strumento da lui stesso inventato undici anni prima. Ma già antecedentemente Charles Glover Barkla (1877-1944) e C. A.

Sadler avevano osservato che l'intensità dei raggi X emessi era inferiore a quella che ci si sarebbe aspettata e che doveva esistere anche un meccanismo di diseccitazione non radiativo dello ione eccitato creato dal processo di assorbimento. Due anni dopo Pierre Auger (1899-1993) studiò sistematicamente il fenomeno, che da lui prese il nome. L'elettrone espulso si chiama *elettrone Auger* e la sua energia non dipende dalla frequenza del fascio X incidente ma è caratteristica per ogni elemento chimico; si tratta, in un certo senso, di un effetto fotoelettrico interno, o, meglio, di conversione interna, perché il secondo fotoelettrone ottiene la sua energia a spese dell'energia dello ione instabile.

Negli elementi pesanti è più probabile la diseccitazione X, in quelli con $Z \leq 30$ è più probabile la diseccitazione non radiativa con emissione di un elettrone Auger.

L'effetto Auger può essere indotto non solo da ionizzazione con radiazione X, ma anche irraggiando gli atomi con elettroni o con ioni energetici, o in elementi radioattivi in seguito a conversione interna o a decadimento β. Gli elettroni Auger presentano uno spettro discreto, che dipende, come lo spettro di emissione X, dall'energia assorbita dall'atomo nel processo di eccitazione, ossia dall'energia di legame del fotoelettrone primario. La spettroscopia Auger consiste nella misura dell'energia e dell'intensità degli elettroni Auger; negli anni Settanta, grazie allo sviluppo di tecniche per ottenere vuoti spinti ed alta risoluzione, essa ha assunto grande importanza come metodo analitico e per lo studio delle superfici.

2.1.6. Atomi raffreddati e intrappolati

Nelle molecole e negli stati aggregati della materia non è possibile isolare i singoli atomi dall'influenza degli atomi adiacenti; solo i fenomeni che coinvolgono transizioni ad energia relativamente elevata risentono poco dello stato di aggregazione e del legame chimico.

La quasi totalità degli esperimenti per misurare le proprietà intrinseche degli atomi isolati è stata fatta su gas e vapori, o su atomi dissociati da scariche ad arco o a scintilla. Più recentemente si sono impiegati fasci atomici per lavorare in condizioni più controllate. Normalmente quindi si studiano atomi in agitazione termica, in sistemi in equilibrio termodinamico, quindi con energia cinetica media proporzionale alla temperatura, o atomi in sistemi termodinamicamente instabili. L'agitazione termica introduce un elemento di disturbo nelle misure; per esempio l'effetto Doppler (par. 1.4.2) provoca un allarga-

mento delle righe spettrali. Le normali tecniche di raffreddamento sono limitate dal fatto che alle basse temperature i gas condensano e solidificano e la tensione di vapore si riduce esponenzialmente.

Nel 1975 fu proposto un diverso metodo di raffreddamento, basato sul rallentamento degli atomi in seguito ad assorbimento di radiazione elettromagnetica. Quando un atomo assorbe un fotone di frequenza ν diretto secondo l'asse x, per il principio di conservazione della quantità di moto acquista un impulso uguale all'impulso $h\nu/c$ del fotone e la sua componente v_x della velocità varia lungo la direzione del fascio incidente corrispondentemente. Gli atomi che si muovono verso la sorgente di radiazione con velocità $v_x = c(\nu_0/\nu - 1)$ assorbono i fotoni di frequenza ν inferiore alla frequenza propria di risonanza ν_0 [1.72] e rallentano, mentre gli altri atomi non sono influenzati dalla stessa radiazione. Il susseguente processo di emissione spontanea degli atomi eccitati ha luogo casualmente in una direzione qualsiasi, quindi la loro v_x ne è poco influenzata. Impiegando sorgenti laser intense, con emissione il più possibile monocromatica e di frequenza modulabile per seguire le variazioni dello spostamento Doppler, è possibile ridurre la temperatura degli atomi a qualche millesimo di kelvin, che corrisponde a velocità medie dell'ordine di dieci centimetri al secondo (la velocità media delle molecole nell'aria è di circa 500 metri al secondo). In alternativa ad un laser a frequenza modulabile si può usare un laser a frequenza fissa e variare la frequenza di risonanza degli atomi man mano che avanza il processo di rallentamento. Questo secondo metodo di raffreddamento si realizza non partendo da un gas, ma da un fascio atomico e sfruttando l'effetto Zeeman; lungo la direzione del fascio si realizza un campo magnetico di intensità via via decrescente, in modo che la spaziatura fra i livelli energetici diminuisca con l'avanzare del fronte del fascio; tale riduzione è realizzata in modo che, man mano che gli atomi rallentano in seguito all'assorbimento di fotoni, la diminuzione dello spostamento Doppler sia esattamente compensata; gli atomi allora, avanzando, continuano ad assorbire fotoni e a decelerare. Per ottenere un rallentamento fino al millikelvin un atomo deve assorbire alcune decine di migliaia di fotoni.

Per studiare gli atomi raffreddati in alcuni casi è necessario mantenerli nello stato di quasi quiete lontani da altri oggetti (le pareti) per il tempo necessario ad eseguire le misure, ossia *intrappolarli*. Il processo di intrappolamento è agevole se si tratta di ioni, agendo con campi elettrici e magnetici opportunamente sagomati. Se si ha a che fare con atomi neutri il problema è più complesso. Nel caso di atomi neutri ma paramagnetici si gioca sul fatto che un forte gradiente di campo

magnetico esercita una forza attrattiva o repulsiva sul momento magnetico atomico; si ricordi a questo proposito l'esperimento di Stern e Gerlach. Numerosi tipi di trappole magnetiche sono stati realizzati negli anni Settanta ed Ottanta, consentendo di mantenere confinati entro alcuni centimetri cubi decine di migliaia di atomi quasi fermi per tempi lunghi; con altri metodi, basati sull'azione di intensi gradienti di campo elettrico, si sono ottenute localizzazioni anche migliori. Naturalmente la condizione preliminare per esperienze del genere è che si lavori in condizioni di vuoto ultra-spinto(10^{-13} atm), diversamente l'interazione con le molecole del gas residuo, dotate di energia cinetica elevata, impedisce sia il raffreddamento che la localizzazione degli atomi.

Su ioni o atomi raffreddati ed intrappolati possono essere eseguite misure di grande accuratezza; ad esempio la struttura iperfina dei livelli energetici è stata misurata con una precisione di $\Delta E/E$ superiore a 10^{-9}.

2.2
I sistemi semplici

L'interpretazione delle proprietà ottiche degli atomi si ottiene nel quadro della meccanica quantistica; il primo passo è il seguente: nota la hamiltoniana del sistema, si tratta di scrivere e di risolvere l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari. L'unico caso che ammette soluzione analitica esatta è quello dell'atomo di idrogeno e degli atomi idrogenoidi (He^+, Li^{++} ecc.), ossia quello in cui un solo elettrone si muove nel campo attrattivo coulombiano (a simmetria sferica) del nucleo. Assumiamo che le soluzioni in questo caso siano note: autostati, numeri quantici, livelli e loro degenerazione, proprietà di commutazione tra l'operatore hamiltoniano e gli operatori di momento angolare ecc. (cfr. *Appendice C*). In tutti gli altri casi la presenza della repulsione fra le varie coppie degli elettroni dell'atomo (ne esistono $Z(Z-1)/2$) non consente una soluzione esatta; è allora necessario ricorrere a metodi approssimati, basati su opportune applicazioni del calcolo perturbativo o variazionale.

Storicamente si è visto che anche approssimazioni piuttosto grezze consentono di descrivere in modo abbastanza soddisfacente le proprietà degli atomi con due elettroni, purché si tenga conto dell'esistenza dello spin e delle proprietà che deve avere la funzione d'onda di un sistema di due particelle identiche (par. 1.8).

In generale lo stato del sistema è descritto da una funzione [1.163]

che dipende simultaneamente dalle coordinate di posizione $\mathbf{r}_i$ e dallo spin degli n elettroni dell'atomo ($n = Z$ per l'atomo neutro); per impostare un calcolo approssimato è necessario scegliere una forma opportuna per la Ψ.

Nessun esperimento dà un'informazione completa sulla struttura di un atomo. La Ψ esatta darebbe l'informazione completa, ma il calcolo è inattuabile e anche i calcoli approssimati sono laboriosi; l'obiettivo della fisica atomica è più limitato e comunque ambizioso: calcolare come il sistema atomico risponde a uno stimolo specifico (assorbimento di radiazione, fotoemissione ecc.). La messe di dati sperimentali forniti dalle varie spettroscopie atomiche, di cui si è fatto un cenno nei paragrafi precedenti, fornisce alcune indicazioni generali sulla scelta di una Ψ opportuna.

Si è visto che gli atomi possono trovarsi in stati caratterizzati da valori discreti (livelli) dell'energia; le transizioni da uno stato ad un altro hanno luogo con guadagno o con perdita di valori ben definiti dell'energia, uguali alla differenza fra il livello iniziale e quello finale.

In generale la distribuzione (spettro) dei livelli permessi è complessa ma in alcuni casi si presentano regolarità significative, in particolare una somiglianza con lo spettro dei livelli dell'atomo di idrogeno ben interpretato quantivamente dall'interazione di un solo elettrone con un campo centrale coulombiano: accade *come se* gli elettroni atomici, nonostante la complessità delle mutue repulsioni, in prima approssimazione si comportassero come particelle indipendenti in un campo centrale; l'esistenza degli altri elettroni si manifesta come correzione (schermo) del campo coulombiano del nucleo, conservandone però la simmetria sferica.

È dunque possibile introdurre la nozione di *stato* per ciascun elettrone, ossia associare ad ogni elettrone una sua funzione d'onda [2] $\psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, detta orbitale atomico e caratterizzata dal gruppo di numeri quantici n, l, m_l, m_s tipici degli ioni idrogenoidi; si può dunque assumere, in prima approssimazione, che anche nel caso degli atomi complessi gli elettroni si raggruppino in shell caratterizzate dal numero quantico principale n, e in sub-shell, caratterizzate dal numero

[2] Spesso caratterizziamo lo stato esplicitando nel ket $|\rangle$ i numeri quantici che ne individuano gli autovalori, per esempio $|n\, l\, m_l\, m_s\rangle$. Con una certa libertà, per comodità di scrittura, useremo indifferentemente autofunzione o autostato ($\psi \equiv |\rangle$), per mettere più facilmente in evidenza i numeri quantici, o anche indicheremo nel ket l'autofunzione corrispondente $|\psi\rangle$. In ogni caso la lettura non dovrebbe offrire ambiguità. Il termine *orbitale* è stato introdotto da Mulliken nel 1932.

quantico del momento angolare l, rispettando il principio di esclusione di Pauli.

La funzione d'onda Ψ del sistema si costruisce partendo dalle funzioni d'onda dei singoli elettroni, formalmente come nel caso di un sistema di fermioni indipendenti [1.197]. Sottolineiamo il fatto che questa è un'approssimazione, e che pertanto non consente di ottenere soluzioni esatte.

Prima di affrontare in generale il problema degli atomi complessi, è conveniente considerare due situazioni semplici, alle quali è possibile applicare, con alcune correzioni, i risultati acquisiti nell'interpretazione delle proprietà degli atomi con un solo elettrone (idrogeno e ioni idrogenoidi).

2.3
Gli atomi di Rydberg

Nell'atomo di idrogeno il raggio classico dello stato fondamentale (raggio di Bohr) è $a_0 \approx 0,5$ Å e, al crescere del numero quantico principale n, cresce come $a_0 n^2$; dunque per n sufficientemente grande l'atomo assume dimensioni quasi macroscopiche, ad esempio per $n = 100$ il raggio è dell'ordine del micron, come quello di una cellula. Le frequenze delle transizioni $\Delta n = 1$ variano come n^{-3}:

$$\nu = \frac{E_n - E_{n+1}}{h} \approx \frac{2cR_H}{n^3} \qquad R_H = \frac{2\pi^2 m_{rid} e^4}{h^3} \tag{2.5}$$

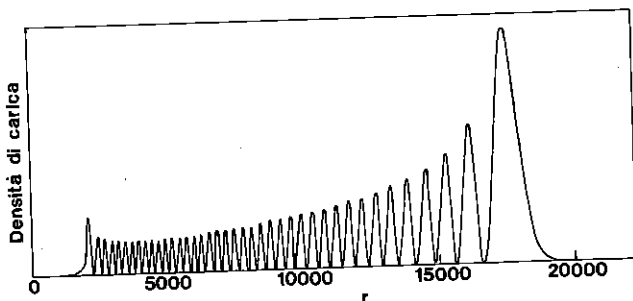
Se $n \approx 30$ la frequenza è dell'ordine di 100 GHz e la lunghezza d'onda corrispondente è ≈ 3 mm; il principio di corrispondenza di Bohr dice che la frequenza è prossima alla frequenza classica di rotazione dell'elettrone intorno al protone. La densità di carica, ancora in accordo col principio di corrispondenza, approssima la distribuzione classica (fig. 2.8). La probabilità di transizione fra livelli molto eccitati adiacenti è molto inferiore a quella fra livelli poco eccitati, di conseguenza, se si evitano le transizioni a stati con n (e l) piccolo, la vita media è molto più lunga, fino a millesimi di secondo o anche maggiore (contro $\sim 10^{-8}$ per la vita media di uno stato eccitato basso).

Queste proprietà, che si ricavano facilmente applicando la meccanica quantistica al più semplice degli atomi, si ritrovano, con piccole correzioni, nel caso di stati molto eccitati di atomi qualsiasi. Infatti quando un elettrone esterno è portato ad uno stato con n molto grande, gli $(Z-1)$ elettroni dello ione residuo occupano un volume n^{-6} volte inferiore a quello dell'intero atomo eccitato; il loro effetto principale

è quello di schermare il potenziale coulombiano del nucleo così che il potenziale netto che agisce sull'elettrone periferico è, in quasi tutto lo spazio atomico, uguale a e/r. Si ritrova allora che l'energia dei livelli energetici è ben rappresentata da un'espressione molto simile a quella dei livelli dell'idrogeno:

[2.6] $$E_{nl} = -\frac{hcR_H}{[n - \Delta(l)]^2}$$

Il termine correttivo $\Delta(l) \ll n$, detto difetto quantico, è dell'ordine dell'unità ed è causato dalla piccola perturbazione dovuta al nocciolo ionico nella ristretta zona centrale dell'atomo; $\Delta(l)$ diminuisce al crescere del numero quantico orbitale l. Ciò è dovuto al fatto che in prossimità del nucleo l'effetto di schermo si riduce e il potenziale attrattivo è più intenso. La densità di probabilità $|\Psi|^2$ dell'elettrone in prossimità del nucleo infatti varia con la distanza come r^{2l}, dunque è più elevata per gli stati $s\,(l = 0)$ che per gli stati $p\,(l = 1)$ e così via; questa dipendenza può essere verificata ricordando l'equazione radiale dell'idrogeno; di conseguenza in uno stato quantico con l piccolo l'elettrone è influenzato dalla presenza dello schermo del nocciolo ionico in misura minore che in uno stato quantico con l grande, e nel verso di una energia di legame maggiore. Il nocciolo ionico dunque, modificando il potenziale coulombiano, risolve la degenerazione rispetto a l, caratteristica dei livelli dell'idrogeno (degenerazione accidentale), così che, per un dato n, gli stati s sono più legati degli stati p, e questi sono più legati degli stati d, e così via.

FIGURA 2.8
Densità di carica di un atomo Rydberg in funzione della distanza dal nucleo, per $n = 100$ e $l = 50$. L'ascissa è in unità di raggi di Bohr $a_0 = 0,53$ Å

L'effetto correttivo è piccolo per gli stati con n grande ma significativo per n piccolo. Ne rileveremo l'importanza trattando gli atomi alcalini.

Gli atomi in cui un elettrone esterno è eccitato in uno stato con n grande si chiamano atomi di Rydberg. Atomi eccitati fino a $n \approx 60$ sono stati osservati in vapori di sodio già all'inizio del secolo da R. W. Wood, ma poiché l'elettrone è legato molto debolmente (circa 10^{-2} eV per $n = 30$) un atomo altamente eccitato è *fragile* e nello stato di vapore si ionizza o decade rapidamente a causa degli urti; è necessario allora lavorare sui fasci atomici, nei quali l'interazione fra atomi è trascurabile. Nello spazio extraterrestre, dove la densità è così bassa che le collisioni sono rare, i radioastronomi già nel 1965 hanno rivelato la presenza di atomi di Rydberg. Si sono osservati stati con n fino a circa 350; si suppone che nello spazio elettroni e protoni si leghino a formare atomi di idrogeno in stati molto eccitati. Nonostante il loro grande interesse, dovuto alle loro proprietà peculiari (*esotiche*) e alla loro relativa semplicità, gli atomi di Rydberg sono stati studiati sistematicamente in laboratorio solo a partire dalla metà degli anni Settanta, poiché solo da allora si sono rese disponibili le tecniche per eccitarli e per studiarli; in particolare è stato essenziale l'avvento di laser pulsati a banda stretta sintonizzabili su un ampio spettro di frequenze. In laboratorio si studiano atomi con n fra circa 30 e 100. L'eccitazione si ottiene facendo incidere su un fascio atomico più fasci di radiazione di frequenza opportuna in modo da selezionare uno stato specifico (l'eccitazione per urto genera invece molti stati eccitati).

La rivelazione si ottiene in genere ionizzando l'atomo per mezzo di un campo elettrico; poiché l'elettrone è legato molto debolmente, sono sufficienti campi dell'ordine di poche centinaia di volt/cm per provocare la ionizzazione per effetto tunnel (ionizzazione di campo); se l'atomo fosse nello stato fondamentale sarebbero necessari campi dell'ordine di $10^7 - 10^8$ volt/cm per ottenere la ionizzazione. Gli ioni e gli elettroni che si ottengono sono facilmente rivelabili e dall'intensità del campo di ionizzazione si risale all'energia dello stato, quindi a n.

Gli atomi di Rydberg rivelano proprietà interessanti e in parte inaspettate quando sono sottoposti a campi elettrici e magnetici esterni. Nel caso di atomi normali, ossia nello stato fondamentale e in stati poco eccitati, l'influenza di campi esterni è piccola rispetto a quella del potenziale elettrostatico centrale e può essere trattata perturbativamente; si hanno così i tipici piccoli spostamenti dei livelli energetici, con riduzione della degenerazione, dovuti al campo elettrico (effetto Stark) o al campo magnetico (effetto Zeeman). Negli stati di Rydberg l'elettrone in media è lontano dal nucleo e l'energia dovuta

al potenziale quasi coulombiano centrale può essere dello stesso ordine o inferiore a quella dovuta ai campi esterni; le proprietà dell'atomo sono allora ben diverse da quelle di un atomo normale e il problema non può essere affrontato perturbativamente, anzi, nel caso del campo magnetico, le difficoltà analitiche sono insuperabili e si aprono problemi teorici interessanti.

Indipendentemente dal loro interesse nella fisica atomica contemporanea, gli atomi di Rydberg sono stati qui introdotti per mostrare come l'interpretazione delle proprietà di un atomo a molti elettroni interagenti può essere semplificata attribuendo ad un singolo elettrone i possibili stati quantici che si ottengono tenendo conto del *campo efficace*, cioè del campo generato dal nucleo e dalla distribuzione media di carica degli altri $Z-1$ elettroni atomici.

2.4
Gli atomi alcalini

2.4.1. Proprietà spettroscopiche e struttura elettronica

Si tratta di elementi appartenenti al primo gruppo nel sistema periodico: Li (3), Na (11), K (19), Rb (37), Cs (55), Fr (87); in parentesi è indicato il numero d'ordine nel sistema periodico; il francio ha un nucleo altamente instabile, è praticamente assente in natura ed è perciò poco studiato. Alla temperatura ambiente si presentano come solidi metallici di alta reattività e la loro valenza chimica è uno. Per la loro relativa semplicità possono essere considerati i *cavalli di battaglia* della fisica atomica; dal punto di vista sperimentale uno dei vantaggi che gli alcalini presentano sta nel fatto che possono essere ottenuti facilmente nello stato di vapore monoatomico, a causa della tensione di vapore relativamente alta del metallo allo stato liquido o solido.

Negli spettri di questi atomi esistono serie simili a quelle dell'atomo di idrogeno, rappresentabili come combinazione di termini spettrali che, con buona approssimazione, hanno l'espressione:

$$\tau_{n,l} = \frac{R_H}{[n-\Delta(l)]^2} \equiv \frac{R_H}{n_{eff}^2} \tag{2.7}$$

n è un numero intero e corrisponde al numero quantico principale dell'idrogeno; $\Delta(l)$ è detto correzione di Rydberg o difetto quantico e caratterizza le diverse serie spettrali; nel modello di un elettrone in un campo centrale, esso dipende dal numero quantico orbitale l e, molto

debolmente, anche da n. Formalmente si ritrova la situazione già descritta per gli atomi di Rydberg ma, poiché n è relativamente piccolo, l'influenza della correzione è più marcata. Gli ioni monovalenti degli elementi che seguono immediatamente gli alcalini (Be^+, Mg^+, Ca^+ ecc.) hanno spettri simili a quelli degli alcalini che li precedono, solo spostati verso le frequenze maggiori. Ricordiamo che non è vero che qualsiasi combinazione dei termini spettrali dà luogo ad una linea spettrale realmente osservabile, a causa dell'esistenza di regole di selezione (cfr. fig. 2.10).

TABELLA 2.1
Primo e secondo potenziale di ionizzazione degli atomi alcalini

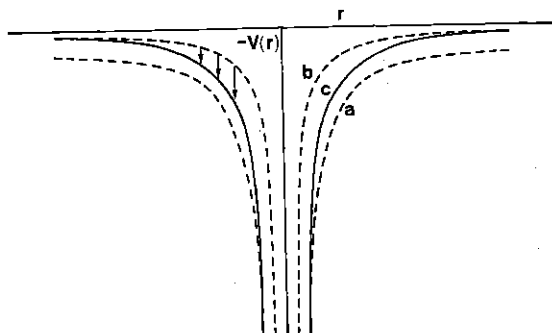
	Elementi				
Potenziale di ionizzazione (in eV)	Li	Na	K	Rb	Cs
I_1	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
I_2	75,26	47,07	31,7	27,3	23,4

TABELLA 2.2
Primo e secondo potenziale di ionizzazione degli elementi del secondo periodo

	Elementi							
Potenziale di ionizzazione (in eV)	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I_1	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
I_2	75,26	18,12	25,00	24,26	29,44	34,94	34,81	40,91

Il calcolo rigoroso delle proprietà degli alcalini, come delle proprietà degli altri atomi a molti elettroni, è complicato perché implica la soluzione di un'equazione di Schrödinger a molte variabili non separabili; tuttavia la regolarità degli spettri e le altre proprietà chimiche e fisiche di questi elementi suggeriscono una trattazione approssimata abbastanza semplice.

Abbiamo già notato (par. 2.1.4) che l'energia di prima ionizzazione è relativamente bassa, e che si ha una forte discontinuità passando alla energia di ionizzazione successiva (tabb. 2.1 e 2.2); questo spiega anche perché gli alcalini sono chimicamente monovalenti. Gli ioni alcalini hanno la stessa struttura elettronica dei gas nobili che li precedono immediatamente nel sistema periodico: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; si sa che i gas nobili sono chimicamente stabili e che l'energia di prima ionizzazione è elevata; anticipando quanto verrà discusso in seguito, diciamo che la loro struttura elettronica è a shell complete, a simmetria sferica e con momento angolare nullo.

FIGURA 2.9
a: potenziale coulombiano del nucleo nudo, di carica Ze; b: potenziale coulombiano dell'idrogeno ($Z = 1$); c: potenziale atomico, tenuto conto dello schermo degli elettroni; le frecce indicano le deviazioni rispetto al potenziale dell'idrogeno

È ragionevole supporre che la struttura elettronica degli alcalini, nel loro stato fondamentale e nei primi stati eccitati, consista in un nocciolo ionico interno (o resto atomico) con la struttura di un gas nobile, costituito dal nucleo di carica $+Ze$ e da $Z-1$ elettroni che lo schermano parzialmente, più un singolo elettrone in una sub-shell esterna, debolmente legato. Questo elettrone, detto ottico, o di valenza, è responsabile delle proprietà chimiche e spettroscopiche (escludendo le transizioni a più alta energia, che coinvolgono gli elettroni del nocciolo ionico). Empiricamente si osserva che il difetto quantico cresce dal litio al cesio, e anche questo fatto avvalora il modello, perché al crescere di Z diminuisce l'efficacia dello schermo che gli elettroni del nocciolo esercitano sull'elettrone ottico. Gli stati quantici dell'elet-

trone ottico si determinano, con buona approssimazione, risolvendo l'equazione di Schrödinger nel potenziale del nocciolo ionico (potenziale efficace $\tilde{V}_{eff}(r)$) che è a simmetria sferica ma non coulombiano, se non a piccole e a grandi distanze dal nucleo; la hamiltoniana per l'elettrone ottico è:

$$\mathcal{H}^0(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - e\tilde{V}_{eff}(r) \quad [2.8]$$

Il problema di un atomo a più elettroni viene così ricondotto a un problema a particella singola in un potenziale centrale; si assume inoltre che il potenziale efficace che agisce sull'elettrone ottico non dipenda dallo stato di quest'ultimo. $\tilde{V}_{eff}(r)$ non è noto ma può essere calcolato in modo approssimato, separatamente, col metodo di Hartree o con quello di Thomas-Fermi (cfr. parr. 2.6.1 e 2.7); in generale si può dire che per $r \to 0$ si approssima al valore Ze/r del nucleo nudo, mentre per $r \to \infty$ tende al potenziale dell'idrogeno e/r, a causa dello schermo dei $Z-1$ elettroni interni (fig. 2.9).

2.4.2. Calcolo dell'effetto di schermo e diagrammi di Grotrian

Dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger con potenziale coulombiano (idrogeno e idrogenoidi) sappiamo che le autofunzioni sono caratterizzate dai tre numeri quantici n, l ed m_l e che i livelli energetici dipendono solo dal numero quantico principale n, ossia si ha degenerazione rispetto ai valori di l $(l = 0, 1, ..., n-1)$ e di m_l $(m_l = -l, -l+1, ..., l)$; il grado di degenerazione di un livello è n^2. Ignoriamo per ora l'esistenza dello spin.

Si può dimostrare che, se il potenziale è centrale ma non coulombiano, viene rimossa la degenerazione rispetto ad l, mentre rimane quella rispetto a m_l, ossia i livelli energetici dipendono sia da n che da l e sono $2l+1$ volte degeneri. Riscriviamo il potenziale efficace mettendo in evidenza la deviazione rispetto al potenziale dell'idrogeno:

$$-\tilde{V}_{eff}(r) = -\frac{e}{r} + \tilde{V}'(r) \quad [2.9]$$

Graficamente $\tilde{V}'(r)$ è indicato dalle frecce nella figura 2.9; esso tiene conto della estensione finita del nocciolo ionico, è negativo e tende rapidamente a zero per r maggiore della dimensione dello ione. Trattiamo ora l'energia potenziale corrispondente $e\tilde{V}'(r)$ come una perturbazione sui livelli dell'atomo di idrogeno. Dalla teoria delle perturbazioni si ottiene che le correzioni al prim'ordine sono date dai valori

medi

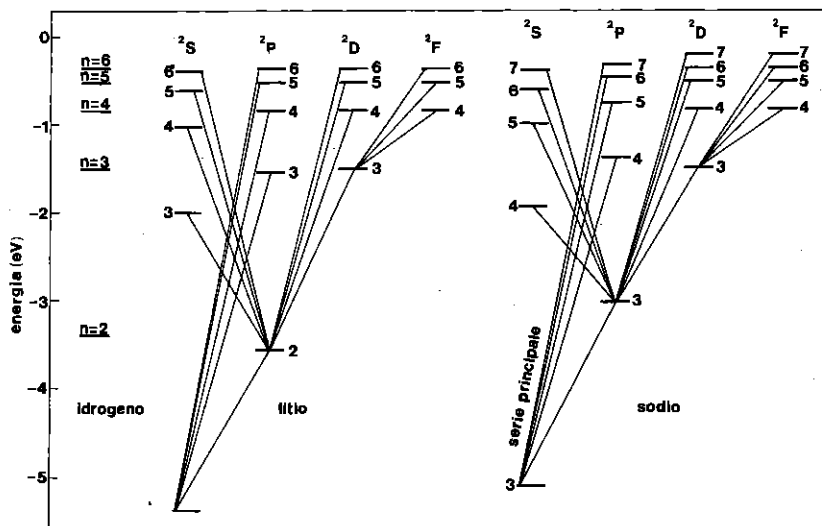
$$\Delta\epsilon(n,l) = \langle n,l,m_l|e\tilde{V}'(r)|n,l,m_l\rangle =$$

$$[2.10] \qquad = \int |R_{n,l}(r)|^2 e\tilde{V}'(r) r^2\, dr\,; \quad (l = 1, 2, ..., n-1)$$

$R_{n,l}(r)$ è la parte radiale della funzione d'onda dell'idrogeno imperturbata $|nlm_l\rangle$; l'integrazione sulla parte angolare (armoniche sferiche) dà l'unità. Nonostante che l'autovalore imperturbato ϵ_n^0 sia n^2 volte degenere, è sufficiente considerare un solo elemento di matrice diagonale, perché gli elementi di matrice fra stati (ortogonali) con l e/o m_l diversi sono nulli, a causa della simmetria sferica dell'energia potenziale. Siccome $\tilde{V}'(r)$ è importante solo vicino all'origine, l'integrale nella [2.10] è determinato essenzialmente dall'andamento di $|R_{n,l}(r)|^2$ per piccoli valori di r. Si è ricordato nel paragrafo precedente che la densità di probabilità $|\Psi(r)|^2$, e quindi anche il corrispondente valore di $|R_{n,l}(r)|^2$, si annulla tanto più rapidamente quanto maggiore è il valore di l; qualitativamente si può dire che un elettrone s spende più tempo in prossimità del nucleo, dove l'attrazione è più intensa, di un elettrone p ecc.; da ciò segue che $\Delta\epsilon(n,l)$, che è negativo, decresce in valore assoluto al crescere di l, ossia che, per un dato n, gli stati s sono più legati degli stati p, e questi ultimi sono più legati degli stati d, e così via. Al crescere di n, per uno stesso l, la correzione perturbativa diminuisce, perché la densità di probabilità, che è normalizzata, è apprezzabile a valori di r via via maggiori ed è inferiore nel volume del nocciolo interno. Il calcolo della correzione perturbativa [2.10] richiede la conoscenza esplicita del potenziale di schermo; i risultati confermano, con buona approssimazione, l'espressione [2.7] dei termini spettrali e l'espressione corrispondente dei livelli energetici fornisce la dipendenza esplicita del difetto quantico da l.

Per rappresentare i livelli e le transizioni fra i diversi stati quantici che caratterizzano le serie spettrali è conveniente usare il *diagramma di Grotrian*. Nella figura 2.10 sono riportati i livelli per il Li e per il Na e, per confronto, quelli dell'idrogeno; per quest'ultimo non è segnato il livello fondamentale ($n = 1$) che ha il valore di $-13,53$ eV. I numeri interi indicano il numero quantico principale dei vari livelli; per lo stato fondamentale si parte da $n = 2$ per il Li, da $n = 3$ per il Na, da $n = 4$ per il K (non indicato in diagramma), perché i valori inferiori di n riguardano gli elettroni del nocciolo e sono vietati dal principio di esclusione di Pauli (par. 1.10). Lo stato fondamentale è sempre uno stato s, come nell'idrogeno; in una stessa colonna sono disposti i livelli con lo stesso numero quantico l e con numeri quantici principali via

via crescenti; i livelli si addensano al crescere di n, verso il limite della ionizzazione; solo i più bassi sono riportati nella figura. Sono evidenti la risoluzione della degenerazione rispetto a l, l'effetto marcato dello schermo sugli stati con l piccolo e la diminuzione al crescere di n. Nei due esempi illustrati si osserva che nella maggior parte dei casi i livelli corrispondenti agli stati n sono più profondi di quelli corrispondenti agli stati $n+1$, indipendentemente da l. Questo non è vero in generale, perché la correzione dovuta all'azione di schermo su stati con l piccolo può essere sufficientemente forte da provocare l'inversione rispetto a stati con n minore ma con l grande; nel caso del sodio, ad esempio, lo stato $4s$ è più legato dello stato $3d$. Ritroveremo un effetto del genere in particolare negli elementi di transizione e nelle terre rare.

FIGURA 2.10
Diagrammi di Grotrian dei metalli alcalini, confrontati con quello dell'idrogeno di cui non è indicato il livello fondamentale; i livelli si addensano verso l'alto; l'energia zero corrisponde al limite oltre il quale si ha la ionizzazione dell'atomo. Sono considerate le transizioni che coinvolgono l'elettrone esterno (ottico). Le linee oblique indicano alcune delle transizioni permesse; la serie principale si osserva sia in emissione che in assorbimento

Le transizioni ottiche sono indicate dalle linee oblique che congiungono i livelli; queste devono soddisfare la regola di selezione $\Delta l = \pm 1$

(approssimazione di dipolo), di conseguenza si osservano transizioni dagli stati $s\,(l = 1)$ agli stati $p\,(l = 2)$, ma non agli stati $d\,(l = 3)$ e agli stati $f\,(l = 4)$, e così via. Si chiama *serie principale* quella che raggruppa le transizioni dai livelli p al livello fondamentale; questa è anche l'unica serie che si osserva negli spettri di assorbimento perché, se la temperatura del gas non è molto elevata, praticamente tutti gli atomi si trovano nello stato fondamentale; la prima riga della serie principale è la più intensa; nel sodio questa ($3p \to 3s$) è la ben nota riga D gialla con $\lambda \approx 5.890$ Å. Le transizioni dai livelli s al più basso livello $p\,(3p$ nel Na) formano la serie *netta* (*sharp*), quelle dai livelli d al più basso livello p formano la serie *diffusa* ecc. Le notazioni spettroscopiche s, p, d, f hanno origine proprio dai nomi usati per indicare le serie spettrali degli alcalini: *sharp, principal, diffuse, fundamental.*

Solo alcune delle transizioni permesse sono indicate nella figura 2.10; ad esempio nel caso del sodio l'atomo può passare dal livello $4p$ al livello $3s$ emettendo radiazione di lunghezza d'onda 3.302 Å, ma anche attraverso due stadi intermedi: $4p \to 4s\,(\lambda = 22.057$ Å), $4s \to 3p\,(\lambda = 11.404$ Å) ed infine $3p \to 3s\,(\lambda = 5.890$ Å). Lo stesso modello ora illustrato per gli alcalini vale per gli ioni ad essi isoelettronici, che mostrano proprietà spettroscopiche analoghe a quelle degli alcalini: Be^{+}, B^{2+}, C^{3+} hanno la stessa struttura elettronica del Li, ossia un elettrone ottico e un resto atomico con la struttura del gas nobile (He), e così Mg^{+}, Al^{2+}, Si^{3+} hanno la stessa struttura elettronica del Na. Nel calcolo delle proprietà spettroscopiche bisogna tener conto che il contributo coulombiano al potenziale efficace [2.9] va moltiplicato per due nel caso dello ione monovalente, per tre nel caso dello ione bivalente ecc., perché il nocciolo è costituito da $Z - 2$ o da $Z - 3$ elettroni rispettivamente.

Spettri abbastanza simili a quelli degli alcalini si hanno per Cu, Ag e Au, la cui configurazione elettronica è di un elettrone ottico ns e gli altri elettroni in sub-shell s, p e d complete (tab. 2.3).

2.4.3. L'interazione spin-orbita e la struttura fine

La descrizione delle proprietà spettroscopiche dei paragrafi precedenti non è sufficientemente accurata; l'analisi degli spettri con esperienze che consentono una buona risoluzione rivela l'esistenza di una struttura fine, ossia mostra che le righe spettrali sono in realtà formate da due righe molto vicine, nella serie principale e nella serie netta, e da tre righe molto vicine nelle altre serie. Questo indica che i livelli energetici non sono singoli, come indicato nel diagramma di Grotrian, ma, tranne

i livelli s, sono sdoppiati. La stessa struttura fine esiste nello spettro dell'idrogeno, ma la separazione dei livelli è inferiore (dell'ordine di 10^{-5} eV), mentre la separazione del doppietto D del sodio è 6 Å (equivalente a $2 \cdot 10^{-3}$ eV).

La spiegazione della struttura fine negli spettri degli alcalini e degli ioni a loro isoelettronici è la stessa che vale per l'atomo di idrogeno e si basa sull'esistenza dello spin e sulla conseguente correzione relativistica alla hamiltoniana.

L'elettrone ha un momento angolare intrinseco $\mathbf{s}$, detto spin, indipendente dal suo moto; il quadrato del modulo dello spin è:

$$|\mathbf{s}|^2 = s(s+1)\hbar^2 \tag{2.11}$$

dove il numero quantico di spin s è uguale a 1/2. La componente z dello spin è:

$$s_z = m_s\hbar \quad \left(m_s = \pm\frac{1}{2}\right) \tag{2.12}$$

Allo spin è associato un momento magnetico intrinseco:

$$\boldsymbol{\mu}_s = \frac{g_s\mu_B}{\hbar}\mathbf{s} = -g_s\frac{e}{2m}\mathbf{s}, \ \mu_{s,z} = g_s\mu_B m_s \tag{2.13}$$

μ_B è il magnetone di Bohr e $g_s = 2$ è il rapporto giromagnetico di spin.

Nel 1927 Wolfgang Pauli (1900-1958) mostrò in che modo si può introdurre lo spin nell'apparato matematico della meccanica quantistica non relativistica (non discutiamo qui la meccanica quantistica relativistica, formulata da Dirac nel 1930).

Riprendiamo il formalismo sviluppato nelle trattazioni sulle proprietà dell'atomo di idrogeno, perché è indispensabile per discutere gli atomi complessi. La funzione d'onda dell'elettrone non dipende solo dalle variabili di posizione, come nella teoria di Schrödinger, ma anche da un'altra variabile σ, la *variabile di spin*, che può assumere solo due valori, +1 o −1, a seconda dell'orientazione spaziale dello spin (cfr. par. 1.10); in un campo centrale gli autostati della hamiltoniana sono caratterizzati anche dal numero quantico m_s; alternativamente si può dire che gli autostati imperturbati sono descritti da una funzione a due componenti dette *spin-orbitali*:

$$\begin{aligned}\Psi_{nlm_lm_s}(\mathbf{r},\sigma) &\equiv |nlm_lm_s\rangle = \varphi_{nlm_l}(\mathbf{r})\chi_{m_s}(\sigma) = \\ &= \begin{cases}\varphi_{nlm_l}(\mathbf{r})\chi_{1/2} & \text{per } \sigma = +1 \\ \varphi_{nlm_l}(\mathbf{r})\chi_{-1/2} & \text{per } \sigma = -1\end{cases}\end{aligned} \tag{2.14}$$

Le $\varphi(\mathbf{r})$ dipendono solo dalle variabili spaziali. Le $\chi_{m_s}(\sigma)$ sono le autofunzioni di spin (*spinori semplici*) per particelle con $s = 1/2$; esse sono autofunzioni degli operatori di spin, che soddisfano alle stesse regole di commutazione degli operatori del momento angolare (cfr. *Appendice C*) e che supponiamo ortonormali:

$$[2.15] \quad \mathcal{S}^2\chi_{m_s} = s(s+1)\hbar^2\chi_{m_s}; \; \mathcal{S}_z\chi_{m_s} = m_s\hbar\chi_{m_s}; \quad \langle\chi_{1/2}|\chi_{-1/2}\rangle = 0$$

Si usa anche comunemente la notazione $\chi_{1/2} \equiv \alpha$ (spin su), $\chi_{-1/2} \equiv \beta$ (spin giù), così che, nel caso dell'elettrone ($s = 1/2$), si scrive:

$$[2.16] \qquad \begin{aligned} \mathcal{S}^2\alpha &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha\,, \quad \mathcal{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \mathcal{S}^2\beta &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta\,, \quad \mathcal{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \end{aligned}$$

Gli spin-orbitali si possono anche scrivere in una notazione che espliciti i quattro numeri quantici: $|n\,l\,m_l m_s\rangle$. A causa dell'esistenza del quarto numero quantico m_s la degenerazione di ogni livello imperturbato $E_{n,l}$ raddoppia, ossia diventa $2(2l+1)$.

Si passa ora a considerare le correzioni relativistiche alla hamiltoniana; di queste l'unica rilevante è l'interazione spin-orbita, in quanto gli altri termini relativistici producono piccoli effetti che si sovrappongono alla struttura dei livelli già discussa senza alterarne le caratteristiche. Modellisticamente si può vedere questa interazione come originata dall'azione esercitata sul momento di dipolo magnetico intrinseco dell'elettrone da parte del campo magnetico associato al momento angolare orbitale. Dall'equazione di Dirac, e anche da modelli semiclassici, si ottiene per l'interazione spin-orbita l'espressione:

$$[2.17] \qquad \mathcal{H}' = \frac{1}{2m^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{dV(r)}{dr}\,\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}} \equiv c(r)\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}$$

È facile verificare che l'operatore $\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}$ commuta con gli operatori $\mathcal{L}^2$ ed $\mathcal{S}^2$ ma non commuta con gli operatori $\mathcal{L}_z$ ed $\mathcal{S}_z$:

$$[2.18] \qquad \begin{aligned} [\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}, \mathcal{L}^2] &= \sum_{i=1}^{3}[\mathcal{L}_i\mathcal{S}_i, \mathcal{L}^2] = \sum_{i=1}^{3}\{[\mathcal{L}_i, \mathcal{L}^2]\mathcal{S}_i + \mathcal{L}_i[\mathcal{S}_i, \mathcal{L}^2]\} = 0 \\ [\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}, \mathcal{L}_z] &= \sum_{i=1}^{3}\{[\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_z]\mathcal{S}_i + \mathcal{L}_i[\mathcal{S}_i, \mathcal{L}_z]\} = \\ &= -i\hbar\mathcal{L}_y\mathcal{S}_x + i\hbar\mathcal{L}_x\mathcal{S}_y \neq 0 \end{aligned}$$

Ricordiamo che solo quando due operatori commutano è possibile trovare un set di funzioni rispetto alle quali ambedue gli operatori sono simultaneamente diagonali. Di conseguenza i ket $|n\, l\, m_l m_s\rangle$, che sono autostati della hamiltoniana [2.8] a simmetria sferica e degli operatori $\mathcal{L}^2$, $\mathcal{S}^2$, $\mathcal{L}_z$ ed $\mathcal{S}_z$ che con essa commutano, non diagonalizzano anche l'operatore $\mathcal{H}'$, né la hamiltoniana completa $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'$, somma della [2.8] e della [2.17].

Introduciamo il momento angolare totale $\mathbf{j}$ e le sue componenti j_x, j_y, j_z; le somme seguono le solite regole di composizione dei momenti angolari in meccanica quantistica:

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}\,, \quad j_z = l_z + s_z$$
$$j^2 = l^2 + s^2 + 2\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}\,, \quad \mathbf{l}\cdot\mathbf{s} = \frac{1}{2}(j^2 - l^2 - s^2) \tag{2.19}$$

Se $\mathbf{l} = 0$ evidentemente $\mathbf{j}$ è uguale a $\mathbf{s}$ e $\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}$ è nullo.

È facile verificare che gli operatori corrispondenti $\mathcal{J}^2$ e $\mathcal{J}_z$ commutano con $\mathcal{H}$; basta verificare che essi commutano con $\boldsymbol{\mathcal{L}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}$. Dunque si possono trovare autostati $|n\, l\, j\, m_j\rangle$ che diagonalizzano simultaneamente $\mathcal{H}$, $\mathcal{J}^2$ e $\mathcal{J}_z$:

$$\mathcal{J}^2|n\, l\, j\, m_j> = j\,(j+1)\hbar^2|n\, l\, j\, m_j> \quad (j = l \pm \frac{1}{2})$$
$$\mathcal{J}_z|n\, l\, j\, m_j> = m_j\hbar|n\, l\, j\, m_j> \quad (m_j = -j, -j+1, ..., +j) \tag{2.20}$$

I nuovi autostati possono essere espressi come combinazioni lineari dei $|n\, l\, m_l\, m_s\rangle$. In altre parole i vettori $\mathbf{l}$ ed $\mathbf{s}$ in presenza dell'interazione spin-orbita non sono costanti del moto, non si conservano separatamente, anche se il loro modulo non varia; solo la loro somma vettoriale $\mathbf{j}$ è una costante del moto.

Se l'interazione spin-orbita è piccola rispetto ad $\mathcal{H}_0$ si può trattarla come una perturbazione e si trova che ogni livello con $l \neq 0$ si suddivide in due livelli di struttura fine (doppietto) con $j = l + 1/2$ (spin parallelo al momento angolare orbitale) e con $j = l - 1/2$ (spin antiparallelo); la differenza di energia è il lavoro richiesto per invertire il momento magnetico di spin dell'elettrone nel campo magnetico interno dell'atomo:

$$\Delta E_{nlj}(\text{spin-orbita}) = < nljm_j|\mathcal{H}'|n\, l\, j\, m_j >=$$
$$= \frac{1}{2} < n\, l\, j\, m_j|c(r)(\mathcal{J}^2 - \mathcal{L}^2 - \mathcal{S}^2)|n\, l\, j\, m_j >=$$
$$= \hbar^2\frac{1}{2}\left[j\,(j+1) - l\,(l+1) - \frac{3}{4}\right]\frac{1}{2\,m^2c^2}\langle\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\rangle \tag{2.21}$$

L'ultimo fattore è il valore medio di $r^{-1}dV(r)/dr$ rispetto all'autofunzione dell'elettrone ottico e $V(r)$ è l'energia potenziale del nocciolo ionico; per calcolarlo si usano le espressioni di $V(r)$ ottenute con metodi approssimati. Nello spazio occupato dal nocciolo ionico dV/dr cresce al crescere di Z (fig. 2.9), di conseguenza la correzione $\Delta E_{n,l,j}$ negli alcalini pesanti è maggiore che nell'idrogeno e negli alcalini leggeri; ad esempio la separazione del più basso dei doppietti p, in millesimi di eV, è 0,04 nel Li, 2,1 nel Na, 7,2 nel K, 29,5 nel Rb e 68,7 nel Cs; nel cesio la separazione è così grande che la dizione convenzionale di struttura fine perde significato. Per ogni tipo di atomo la separazione diminuisce al crescere di n e di l.

Secondo la [2.21] i livelli con $j = l - 1/2$ dovrebbero essere più bassi di quelli con $j = l + 1/2$ (*disposizione normale*); ciò è vero solo per il Li e per gli stati p, mentre per gli stati d e f i doppietti si presentano spesso invertiti. Questo fatto indica che la trattazione perturbativa esposta può essere insufficiente.

L'interazione spin-orbita rimuove in parte la degenerazione iniziale; ciascuno dei due livelli del doppietto rimane degenere rispetto ai $2j+1$ stati con diverso m_j; quest'ultima degenerazione è rimossa a sua volta se l'atomo è posto in un campo magnetico esterno (effetto Zeeman).

Notazione spettroscopica. I livelli energetici di un elettrone sono determinati dalla terna di numeri quantici n, l, j; lo spin s è sempre uguale a $1/2$; comunemente si adotta la notazione con i simboli introdotti dagli spettroscopisti: il numero quantico principale n, seguito da una lettera minuscola s, p, d, f ecc. per indicare $l = 1, 2, 3, 4$ ecc.; in alto a sinistra il numero che indica la molteplicità, uguale a $2s + 1 = 2$; in basso a destra l'indice j. Gli alcalini sono in realtà atomi a molti elettroni, quindi usiamo la notazione con lettere maiuscole, anche se si sono considerati gli stati del solo elettrone ottico, perché gli elettroni del nocciolo interno danno momenti angolari nulli:

$$n\,^{2S+1}L_J \qquad [2.22]$$

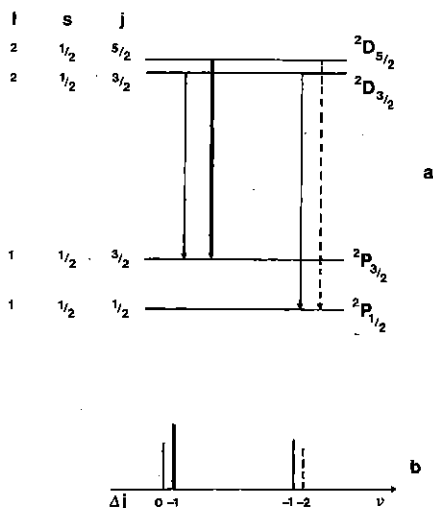
Se $l = 0$ (stati S) la molteplicità è apparente perché, come si è visto, non esiste l'interazione spin-orbita; il livello è in realtà un *singoletto*.

In generale per un atomo a più elettroni non si può indicare il numero quantico principale perché ai vari elettroni possono corrispondere valori di n differenti.

Transizioni ottiche. La presenza di doppietti e di tripletti nello spettro degli alcalini è dovuta alle regole di selezione, regole che in un

primo tempo furono ricavate dagli spettroscopisti in modo puramente empirico e che furono in seguito spiegate nel quadro della meccanica quantistica. Si è già ricordato che nelle transizioni ad un solo fotone, come quelle qui considerate, l nello stato finale differisce di ± 1 da l nello stato iniziale; bisogna aggiungere la regola di selezione per j, sempre in approssimazione di dipolo: il momento angolare totale può restare invariato ($\Delta j = 0$) o anch'esso cambiare di ± 1 ($\Delta j = \pm 1$); sono proibite anche le transizioni $j = 0 \to j = 0$, tuttavia nel caso di un solo elettrone è sempre $j \neq 0$. Di conseguenza le transizioni da uno stato S ad uno stato P devono essere doppietti: $n\ {}^2S_{1/2} \leftrightarrow n'\ {}^2P_{1/2}$ e $n\ {}^2S_{1/2} \leftrightarrow n'\ {}^2P_{3/2}$ ($n' \geq n$, serie principale); le transizioni che non coinvolgono stati S devono essere tripletti, ad esempio: $n\ {}^2D_{5/2} \to n'\ {}^2P_{3/2}$, $n\ {}^2D_{3/2} \to n'\ {}^2P_{3/2}$, $n\ {}^2D_{3/2} \to n'\,{}^2P_{1/2}$, mentre è proibita la $n\ {}^2D_{5/2} \to n'\ {}^2P_{1/2}$ (fig. 2.11).

Esistono anche regole di selezione per il numero quantico m_j: $\Delta m_j = 0, \pm 1$; queste non modificano lo schema precedente, ma sono importanti quando la degenerazione dei livelli è totalmente rimossa da un campo magnetico esterno.

FIGURA 2.11
Esempio di struttura fine negli spettri degli alcalini per transizioni $D \to P$. a: livelli e transizioni; la linea tratteggiata è proibita perché $\Delta j = -2$; b: spettro corrispondente, intensità in funzione della frequenza

Più in generale, ricordiamo che le regole di selezione sono una conseguenza della legge di conservazione del momento della quantità di moto nel processo di assorbimento o di emissione di un fotone e della parità degli stati iniziale e finale dell'atomo. Transizioni elettromagnetiche che violano le regole di selezione non sono del tutto proibite ma la loro probabilità è molto piccola e le righe spettrali corrispondenti sono molto più deboli delle righe *permesse*. Accenniamo solo al fatto che in presenza di transizioni a due fotoni, quali si possono ottenere con grandi intensità di radiazione, le regole di selezione cambiano; anche nei casi in cui le transizioni sono dovute ad urti con elettroni o con altri atomi queste regole di selezione non valgono.

Struttura iperfine. L'analisi degli spettri atomici con strumenti ad altissima risoluzione mostra che molte righe spettrali possono essere risolte in un insieme di componenti molto prossime, con separazioni dell'ordine di 10^{-5} eV. Questa struttura, detta iperfine, è dovuta all'interazione del momento magnetico nucleare associato allo spin I del nucleo con il momento magnetico della configurazione elettronica (associato a J). Se $I \leq J$ la molteplicità è $2I + 1$ e da essa si ottiene lo spin nucleare.

2.5
L'atomo di elio

Insieme con gli altri ioni isoelettronici (Li^+, Be^{2+}, B^{3+}, C^{4+}) costituisce il più semplice esempio di sistema contenente particelle identiche, quindi è un caso adatto per verificare la validità della meccanica quantistica nella trattazione dei sistemi complessi e i limiti e il significato delle inevitabili approssimazioni. Werner Heisenberg (1901-1976) valutò che in questo senso il problema dell'elio offrisse un caso esemplare e incominciò ad occuparsene nel 1926; dall'applicazione della meccanica quantistica all'atomo di elio ben presto Heisenberg risalì alla natura quantistica delle forze responsabili dell'allineamento degli spin elettronici nei solidi ferromagnetici (forze di scambio). Storicamente si devono al tentativo di interpretare lo spettro dell'elio la prova dell'insufficienza dei modelli semiclassici di Bohr e di Bohr-Sommerfeld e la formulazione, nel 1925, da parte di W. Pauli del principio di esclusione, ancor prima della scoperta della meccanica quantistica.

2.5.1. Lo spettro e i livelli d'energia dell'atomo e degli ioni a due elettroni

Gli spettri di emissione si osservano, come nel caso dell'idrogeno, sia nel visibile che nell'ultravioletto e nell'infrarosso. La caratteristica più rilevante è che si hanno serie spettrali simili a quelle degli alcalini, ma ciascuna serie (principale, netta, diffusa ecc.) è presente in due varianti: in una di esse le righe spettrali sono semplici (singoletti), nell'altra sono composte di tre righe debolmente separate (tripletti). Nel caso dell'elio, al quale prevalentemente ci riferiremo, la riga più importante è quella gialla, un tripletto chiamato D_3 dagli spettroscopisti, grazie alla quale l'elio fu scoperto nel 1868 osservando lo spettro delle protuberanze solari; le lunghezze d'onda sono, in ångström: 5.875,963; 5.875,643; 5.875,601; la separazione fra le due ultime righe è così piccola ($\approx 0,042$ Å) che per molto tempo furono considerate una riga singola. Le serie dei singoletti cadono prevalentemente nell'u.v., quelle dei tripletti prevalentemente nell'i.r.

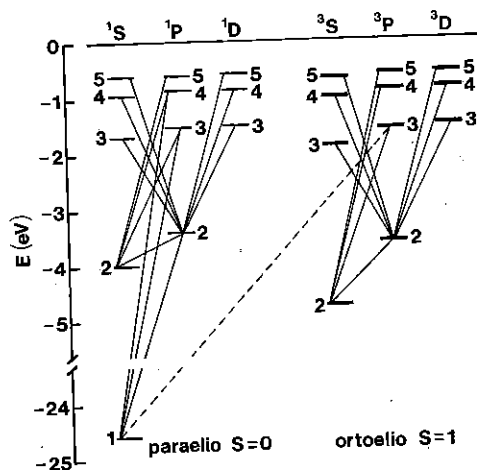
La netta distinzione delle due varianti e l'apparente assenza di intercombinazioni fra i livelli energetici corrispondenti ha suggerito inizialmente l'ipotesi che l'elio fosse in realtà una miscela di due elementi; quello responsabile delle serie di singoletti è stato chiamato *paraelio*, l'altro *ortoelio*. In seguito si comprese che l'esistenza delle due serie distinte di livelli è dovuta alle proprietà di simmetria del sistema di due particelle (gli elettroni) identiche e indistinguibili e che l'assenza di intercombinazione fra i livelli di tripletto e quelli di singoletto è dovuta alla regola di selezione in base alla quale, in prima approssimazione, nelle transizioni elettromagnetiche lo spin totale non cambia.

Nella figura 2.12 è mostrato il diagramma di Grotrian dell'elio, senza la struttura fine; i livelli di singoletto sono separati da quelli di tripletto. Sono indicate anche alcune delle transizioni che danno origine alle varie serie spettrali; la linea tratteggiata ($\lambda = 5.918$ Å) corrisponde alla transizione $^3\mathrm{P} \to {}^1\mathrm{S}$, che è proibita in prima approssimazione; di conseguenza la sua intensità è molto debole. L'assenza dello stato fondamentale dell'ortoelio ($1\ ^3\mathrm{S}$) suggerì a Pauli il principio di esclusione. Non sono indicati gli stati in cui ambedue gli elettroni sono eccitati; essi cadono nel continuo, e l'atomo in seguito si auto-ionizza.

La notazione spettroscopica usata è la stessa che è stata introdotta per gli atomi alcalini. Si assume quindi che anche nel caso di atomi a due elettroni i livelli siano caratterizzati da un numero quantico L per il momento angolare orbitale totale e da un numero quantico S per lo spin totale. Vedremo in seguito che questa è solo un'approssimazione,

soddisfacente nel caso degli atomi con Z non troppo grande. L'energia totale dell'atomo ottenuta sommando l'energia necessaria per ionizzare il primo elettrone (24,6 eV) a quella per ionizzare il secondo (54,4 eV) è 79 eV.

Gli spettri degli ioni con $Z > 2$ e con due soli elettroni sono simili a quello dell'elio; sono spostati verso l'ultravioletto perché l'attrazione nucleare è più intensa e gli elettroni sono più legati. Diverso è il caso dello ione negativo dell'idrogeno, H^-, che pure ha la stessa configurazione di due elettroni in un campo attrattivo centrale; H^- ha un solo stato legato, profondo solo 0,75 eV, quindi l'unica transizione che si osserva è la ionizzazione; un fotone di energia $h\nu \geq 0{,}75$ eV viene assorbito e dà luogo ad un atomo di idrogeno neutro più un fotoelettrone.

FIGURA 2.12
Diagramma di Grotrian dell'elio. I livelli corrispondono alle configurazioni elettroniche ($1s\ nl$); i livelli $n > 5$ – non indicati – si addensano verso i limiti della ionizzazione (He^+: $1s$). La struttura fine dei livelli dei tripletti (ortoelio) non è risolubile a questa scala e i livelli sono indicati con righe più spesse. Le linee oblique indicano alcune delle transizioni permesse, la linea tratteggiata corrisponde a una transizione proibita e la sua intensità è molto debole

2.5.2. L'approssimazione a elettroni indipendenti

Nell'approssimazione non relativistica la hamiltoniana di un atomo con n elettroni ($n = Z$ per l'atomo neutro) è:

[2.23]
$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j=1}^{n}{}' \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_{ij}} \equiv$$
$$\equiv \sum_{i=1}^{n} \mathcal{H}_i(r_i) + \sum_{i,j=1}^{n}{}' \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

La somma primata indica $i \neq j$. ∇_i^2 è l'operatore laplaciano rispetto alle coordinate dell'elettrone i-esimo; r_i è la distanza dell'elettrone i-esimo dal nucleo, posto nell'origine degli assi; $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ è la distanza fra l'elettrone i-esimo e l'elettrone j-esimo, m è la massa elettronica o, più rigorosamente, la massa ridotta (la separazione del moto del centro di massa è più complicata che per i sistemi a due corpi); $\mathcal{H}_i(r_i)$ è l'hamiltoniana a una particella dell'elettrone i-esimo; il fattore $1/2$ nel termine repulsivo tiene conto del fatto che nella somma una stessa coppia di indici compare due volte. Nel caso dell'elio $n = 2$ e il termine repulsivo si riduce a e^2/r_{12}. Sono per ora ignorati nella [2.23] gli effetti relativistici (interazione spin-orbita e spin-spin) e altri piccoli effetti correttivi.

Scriviamo l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari, includendo nell'autofunzione anche le coordinate di spin, anche se la $\mathcal{H}$ [2.23] non agisce su di esse:

[2.24]
$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; ...; \mathbf{r}_n, \sigma_n) = E\Psi$$

In generale sappiamo che, poiché gli elettroni hanno spin $1/2$ (fermioni), l'autofunzione del sistema è antisimmetrica, ossia cambia di segno se si scambia una qualunque coppia di elettroni permutando le corrispondenti variabili nella funzione d'onda totale Ψ (par. 1.8).

Momenti angolari. La hamiltoniana [2.23] è composta di due termini, il primo a simmetria sferica: $\mathcal{H}_c(r) \equiv \Sigma_i \mathcal{H}_i(r_i)$; il secondo non a simmetria sferica: $\mathcal{H}' \equiv \Sigma'_{ij}\, e^2/2r_{ij}$.

Il primo operatore commuta con gli operatori di momento angolare dei singoli elettroni, $\mathcal{L}_i^2$ ed $\mathcal{L}_{zi}$, quindi anche con gli operatori di momento angolare totale:

[2.25]
$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i\,, \quad L_z = \sum_i l_{zi}$$

[2.26]
$$[\mathcal{H}_c, \mathcal{L}_i^2] = 0\,,\ [\mathcal{H}_c, \mathcal{L}_{zi}] = 0\,,\ [\mathcal{H}_c, \mathcal{L}^2] = 0\,,\ [\mathcal{H}_c, \mathcal{L}_z] = 0$$

La hamiltoniana totale (in approssimazione non relativistica) invece commuta solo con $\mathcal{L}^2$ e con $\mathcal{L}_z$, ma non con gli $\mathcal{L}_i^2$ e $\mathcal{L}_{zi}$, a causa della presenza del termine repulsivo; valgono dunque solo le ultime due relazioni della [2.26] (cfr. *Appendice C*). Inoltre, poiché la [2.23] non contiene le variabili di spin, la hamiltoniana commuta anche con gli operatori dello spin totale:

$$\text{[2.27]} \qquad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i\,, \quad s_z = \sum_i s_{zi}$$

$$\text{[2.28]} \qquad [\mathcal{H}, \mathcal{S}^2] = 0, \quad [\mathcal{H}, \mathcal{S}_z] = 0$$

È dunque possibile trovare soluzioni della [2.24] che siano anche autofunzioni degli operatori $\mathcal{L}^2$, $\mathcal{L}_z$, $\mathcal{S}^2$ ed $\mathcal{S}_z$, con autovalori rispettivamente: $L(L+1)\hbar^2, M_L\hbar, S(S+1)\hbar^2, M_S\hbar$. Indichiamo queste soluzioni mettendo in evidenza gli autovalori:

$$\text{[2.29]} \qquad \Psi \equiv |\alpha, LM_LSM_S\rangle$$

α indica la configurazione elettronica, quindi le funzioni radiali. I corrispondenti autovalori dipendono da L e da S, ma non da M_L e da M_S; esiste dunque una degenerazione di grado $(2L+1)(2S+1)$, dovuta alle possibili orientazioni nello spazio di $\mathbf{L}$ e di $\mathbf{S}$. Ogni coppia L, S definisce un termine spettrale:

$$\text{[2.30]} \qquad E = E_{\alpha;L,S}$$

Analogamente a quanto si è visto nel par. 2.4.3 se si tiene conto anche dell'interazione spin-orbita gli autovalori della hamiltoniana completa dipendono dal momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, ossia dalla orientazione relativa di $\mathbf{L}$ e di $\mathbf{S}$ e la degenerazione è solo rispetto a M_J, quindi vale $2J+1$. La hamiltoniana che include l'interazione spin-orbita non commuta più con $\mathcal{L}_z$ e con $\mathcal{S}_z$, ma con $\mathcal{J}^2$ e con $\mathcal{J}_z = \mathcal{L}_z + \mathcal{S}_z$ [2.18]. Le autofunzioni corrispondenti dipendono da J e da J_z, ma non più da M_L e da M_S. J e J_z sono, come si suol dire, *buoni numeri quantici.*

Approssimazione a elettroni indipendenti. Come il corrispondente problema a molti corpi in meccanica classica, l'equazione [2.24] non ammette soluzioni esatte, perché il termine repulsivo non consente la separazione delle variabili e la riduzione a equazioni più semplici, che

coinvolgano le coordinate di un solo elettrone. Di conseguenza, per ottenere soluzioni, sono stati sviluppati vari metodi di approssimazione.

L'ipotesi alla base di quasi tutte le trattazioni approssimate è detta *a elettroni indipendenti*; la discutiamo introducendo fin dall'inizio anche le variabili di spin. L'autofunzione Ψ riguarda lo stato del sistema nel suo complesso e coinvolge simultaneamente le coordinate di tutti gli elettroni, che interagiscono non solo col nucleo ma anche mutuamente, tramite l'ultimo termine della [2.23]; E è l'energia totale corrispondente.

Si è detto nei paragrafi precedenti come diversi fatti sperimentali suggeriscano che gli elettroni, nonostante la complessità delle interazioni mutue, si comportino come particelle in un loro proprio stato caratterizzato dall'esistenza di un potenziale a simmetria sferica e da una quaterna di numeri quantici n_i, l_i, m_{li}, m_{si}; abbiamo anche visto come un modello del genere consenta di interpretare le proprietà degli atomi di Rydberg e degli alcalini. Si può quindi introdurre, per gli atomi come per altri sistemi complessi, la nozione approssimata di stato per ogni singolo i-esimo elettrone $\psi_\alpha(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \equiv |nlm_lm_s; i\rangle$ come stato stazionario in un dato campo centrale efficace dovuto all'attrazione del nucleo e alla repulsione media degli altri $(n-1)$ elettroni [3]; il campo centrale efficace deve essere determinato con metodi approssimati. La Ψ^0 totale del sistema, quando solo il campo centrale è presente, si costruisce allora a partire dalle $\psi_{\alpha,i}$, gli *spin-orbitali atomici* introdotti nella discussione degli atomi ad un solo elettrone [2.14]; l'indice α dunque indica sinteticamente i quattro numeri quantici che caratterizzano lo stato dell'i-esimo elettrone. Vedremo in seguito come l'approssimazione a elettroni indipendenti consenta di interpretare qualitativamente le periodicità nelle proprietà degli elementi e molte delle proprietà spettroscopiche degli atomi complessi, anche senza una conoscenza dettagliata del campo centrale.

Poiché il modello è comunemente usato e ha successo, talvolta si tende a credere che *realmente* in un atomo a ciascuno degli n elettroni sia associato un *suo* orbitale atomico e si dimentica che questa è solo una utile approssimazione. Vedremo ad esempio che i calcoli più accurati per lo stato fondamentale dell'He si basano invece su approssimazioni diverse, in base alle quali ai due elettroni non è attribuito uno

[3] Usiamo la notazione Ψ per l'autofunzione del sistema nel suo complesso e $\psi_\alpha(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, oppure $|n\,l\,m_l\,m_s; i\rangle$, per lo spin-orbitale dell'elettrone i-esimo nel suo campo centrale; $\varphi_\alpha(\mathbf{r}_i)$, oppure $|n\,l\,m_l; i\rangle$, indica l'orbitale, che dipende dalle sole coordinate di posizione dell'i-esimo elettrone ed ϵ_i l'autovalore dell'energia di un singolo elettrone.

specifico orbitale atomico, e che fenomeni connessi con stati molto eccitati possono essere interpretati solo considerando direttamente anche l'interazione fra gli elettroni (effetti a *molticorpi*).

Per esprimere formalmente la Ψ dell'intero sistema in approssimazione di campo centrale, in funzione degli spin-orbitali $\psi_{\alpha i}(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \equiv \varphi_{\alpha i}(\mathbf{r}_i)\chi_i(\sigma_i)$, si parte dal *determinante di Slater*:

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1, \sigma_1; ...; \mathbf{r}_n, \sigma_n) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\chi_1(\sigma_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2)\chi_1(\sigma_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n)\chi_1(\sigma_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1)\chi_2(\sigma_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2)\chi_2(\sigma_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_n)\chi_2(\sigma_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1)\chi_n(\sigma_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2)\chi_n(\sigma_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n)\chi_n(\sigma_n) \end{vmatrix} \quad [2.31]$$

Ogni orbitale $\varphi_{\alpha i}(\mathbf{r}_i) \equiv |n_i l_i m_{li};\, i\rangle$ è caratterizzato dai suoi tre numeri quantici. L'insieme di tutte le coppie $(n_i l_i)$ definisce la *configurazione elettronica* dello stato complessivo Ψ^0. Le funzioni di spin $\chi_{ms}(\sigma_i)$ sono le α e le β già introdotte nel par. 2.4.3 e indicano due possibili orientazioni dello spin elettronico; se supponiamo che gli spin-orbitali siano normalizzati ($\langle n\, l\, m_l\, m_s; i\, | n\, l\, m_l\, m_s; i\rangle = 1$), il fattore $(n!)^{-1/2}$ garantisce che anche la Ψ lo sia. Sviluppando il determinante [2.31] si vede che la Ψ è la somma di $n!$ termini, ciascuno dei quali consiste nel prodotto degli n spin-orbitali, e nei prodotti le variabili (r_i, σ_i) di ogni elettrone sono ordinate secondo tutte le permutazioni possibili; il segno di ogni termine è positivo o negativo a seconda dell'ordine pari o dispari della permutazione. Per $n = 2$, ad esempio l'elio, la [2.31] si scrive:

$$\begin{aligned} &\Psi^0(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\chi_1(\sigma_1) & \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2)\chi_1(\sigma_2) \\ \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1)\chi_2(\sigma_1) & \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2)\chi_2(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\chi_1(\sigma_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2)\chi_2(\sigma_2) - \\ &\quad - \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2)\chi_1(\sigma_2)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1)\chi_2(\sigma_1)\} \end{aligned} \quad [2.32]$$

L'aver scelto come forma della Ψ il determinante di Slater garantisce automaticamente l'antisimmetria; infatti lo scambio delle variabili di spazio e spin di una coppia di elettroni equivale allo scambio fra due colonne del determinante, quindi al cambiamento di segno:

$$\begin{aligned} &\Psi_A(\mathbf{r}_1, \sigma_1; ...; \mathbf{r}_k, \sigma_k; ...; \mathbf{r}_l, \sigma_l; ...; \mathbf{r}_n, \sigma_n) = \\ &= -\Psi_A(\mathbf{r}_1, \sigma_1; ...; \mathbf{r}_l, \sigma_l; ...; \mathbf{r}_k, \sigma_k; ...; \mathbf{r}_n, \sigma_n) \end{aligned} \quad [2.33]$$

Il principio di esclusione di Pauli è automaticamente soddisfatto scrivendo la Ψ nella forma [2.31]: a due (o più) elettroni non può essere assegnato lo stesso spin-orbitale, ossia non possono esistere due o più elettroni con la stessa quaterna di numeri quantici; infatti, se così fosse, due o più colonne del determinante sarebbero uguali e la Ψ_A sarebbe nulla.

È facile verificare che un determiante di Slater costruito con spin-orbitali $|n_i\, l_i\, m_{li}\, m_{si}\rangle$ è autostato dell'operatore $\mathcal{L}_z$ [2.25] con autovalore $\hbar M_L = \hbar\Sigma_i m_{li}$ e dell'operatore $\mathcal{S}_z$ [2.27] con autovalore $\hbar M_S = \hbar\Sigma_i m_{si}$. In generale invece un solo determinante non è anche autostato di $\mathcal{L}^2$ o di $\mathcal{S}^2$; è necessario costruire opportune combinazioni lineari. Gli autostati così costruiti descrivono correttamente l'atomo in assenza della repulsione e sono caratterizzati dai numeri quantici degli operatori di momento angolare: $|L\, S\, M_L\, M_S\rangle$.

Se l'autofunzione complessiva può essere espressa come il prodotto di un'autofunzione spaziale, soluzione dell'equazione di Schrödinger con la hamiltoniana [2.23], per una autofunzione nelle variabili di spin, la condizione di antisimmetria [2.33] è soddisfatta purché una sola delle due autofunzioni sia antisimmetrica:

$$[2.34] \quad \Psi_A(\mathbf{r}_1, \sigma_1; ...; \mathbf{r}_n, \sigma_n) = \begin{cases} \Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n) \cdot \chi_S(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_n) \\ \Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n) \cdot \chi_A(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_n) \end{cases}$$

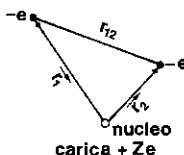
Per lo stato fondamentale dell'elio (e in generale quando i due elettroni hanno lo stesso orbitale) questa separazione si ha con un solo determinante (cfr. [2.40]); nel caso degli stati eccitati può invece essere necessaria una combinazione lineare opportuna.

Applichiamo ora il modello a elettroni indipendenti al caso dell'elio, partendo, nell'approssimazione di ordine zero, dall'espressione più semplice e comoda per gli orbitali, quella degli atomi idrogenoidi e applicando il semplice calcolo perturbativo; emergeranno con chiarezza, tra l'altro, le importanti implicazioni del principio di Pauli. Vedremo in seguito come una impostazione più generale, basata sul calcolo variazionale (parr. 2.6.2 e 2.6.3), consenta una scelta più soddisfacente, anche se al costo di calcoli più complicati.

2.5.3. Lo stato fondamentale dell'elio

Riscriviamo per esteso la hamiltoniana non relativistica [2.23] (fig. 2.13)

$$
[2.35] \quad \begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \equiv \\ &\equiv \mathcal{H}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{r_{12}} \equiv \mathcal{H}_1^0(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}_2^0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}
$$

FIGURA 2.13
Sistema di coordinate per un atomo con due elettroni

L'ultimo termine, che rende conto della repulsione fra i due elettroni, impedisce la separazione delle variabili nell'equazione di Schrödinger corrispondente e viene trattato come perturbazione. Nell'approssimazione di ordine zero gli autovalori dell'energia sono dati dai valori medi di $\mathcal{H}^0$ rispetto alle autofunzioni [2.32]:

$$
[2.36] \qquad E_\alpha^0 = \langle \Psi_\alpha^0(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) | \mathcal{H}^0 | \Psi_\alpha^0(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) \rangle
$$

In generale i livelli sono degeneri, ossia a un dato valore E_α^0 corrispondono g possibili Ψ_α^0 differenti; allora è necessario ricorrere alla teoria delle perturbazioni per stati degeneri. Gli orbitali che compaiono nei determinanti di Slater sono autofunzioni dell'equazione per gli atomi idrogenoidi:

$$
[2.37] \qquad \mathcal{H}_i^0(\mathbf{r}_i)\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)
$$

Anche i livelli ϵ_{α_i} di un singolo elettrone in generale sono degeneri. Sviluppando i determinanti di Slater, ricordando che sia le $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ che le $\chi_i(\sigma_i)$ sono ortonormali, e che l'operatore non agisce sulle variabili di spin, si ottiene, con qualche calcolo,

$$
[2.38] \quad \begin{aligned} E_\alpha^0 &= \langle \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) | \mathcal{H}^0 | \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) | \mathcal{H}_1^0(\mathbf{r}_1) | \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \rangle + \langle \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) | \mathcal{H}_2^0(\mathbf{r}_2) | \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{\alpha_2} \end{aligned}
$$

Nel caso dello stato fondamentale gli orbitali sono le autofunzioni $1s$ di un atomo con carica nucleare Z e gli autovalori sono i livelli d'energia $1s$:

$$\begin{aligned} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_i) &\equiv |1\ 0\ 0; i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_i/a_0}, \\ \epsilon_{1s} &= -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} = -hcRZ^2 = W_H Z^2 \end{aligned} \tag{2.39}$$

dove $a_0 = \hbar^2/e^2m \approx 0,53$ Å, R è la costante di Rydberg, $W_H = -13,59$ eV è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Per l'elio ($Z = 2$) l'energia dello stato fondamentale, la cui *configurazione elettronica* è quella di due elettroni $1s$, che indicheremo con $(1s)^2$, in approssimazione zero è: $E^0_{(1s)^2} = 2\epsilon_{1s} = 2W_H Z^2 = -108,3$ eV. Questa energia è molto più alta, in valore assoluto, dell'energia di ionizzazione totale sperimentale ($-78,98$ eV); la discrepanza è dovuta al fatto che si è trascurata la repulsione, così che è sovrastimata l'energia di prima ionizzazione, perché in realtà il primo elettrone estratto non vede il potenziale attrattivo del nucleo nudo, ma un potenziale in parte schermato dalla presenza dell'altro elettrone.

L'autofunzione completa [2.32] per lo stato fondamentale $(1s)^2$ non è degenere e si scrive:

$$\begin{aligned} \Psi^0_{(1s)^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} |1\ 0\ 0\tfrac{1}{2};1\rangle & |1\ 0\ 0\tfrac{1}{2};2\rangle \\ |1\ 0\ 0\tfrac{-1}{2};1\rangle & |1\ 0\ 0\tfrac{-1}{2};2\rangle \end{vmatrix} = \\ &= |1\ 0\ 0;1\rangle\,|1\ 0\ 0;2\rangle\,\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1\right\} \end{aligned} \tag{2.40}$$

infatti, se la funzione degli spin dei due elettroni fosse la stessa (α oppure β), il determinante sarebbe nullo. Ritroviamo dunque il principio di esclusione: poiché ambedue gli elettroni nello stato fondamentale hanno gli stessi numeri quantici per la parte spaziale ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$), deve essere diverso il numero quantico di spin ($m_s = \pm 1/2$), ossia gli spin dei due elettroni sono antiparalleli (paraelio).

Si può verificare (*Appendice C*) che la funzione di spin in [2.40] corrisponde ad un singoletto, ossia ad uno stato di spin totale $S = 0$ (ed anche $S_z = 0$), ossia che:

$$\begin{aligned} &\mathcal{S}^2\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1\right\} = \\ &= (\mathcal{S}_1^2 + \mathcal{S}_2^2 + 2\boldsymbol{\mathcal{S}}_1\cdot\boldsymbol{\mathcal{S}}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1\right\} = 0 \end{aligned} \tag{2.41}$$

L'assenza del tripletto nello stato fondamentale (spin paralleli, $S = 1$) è una conseguenza del principio di esclusione.

Poiché il momento angolare orbitale dei due elettroni $1s$ è nullo, anche il momento angolare orbitale dell'atomo è nullo ($\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = 0$), dunque il singoletto dello stato fondamentale è un singoletto S (${}^1S_0$, nella notazione spettroscopica) ed è non degenere; non si confonda il simbolo S che indica $L = 0$ con lo stesso simbolo che indica lo spin totale.

Correzione perturbativa. Il primo calcolo quantomeccanico dell'energia dello stato fondamentale dell'elio risale al 1927. Dalla teoria delle perturbazioni per gli stati non degeneri (*Appendice C*) si ottiene, al prim'ordine, la correzione dovuta al termine repulsivo e^2/r_{12}:

$$
\begin{aligned}
E^1_{(1s)^2} &= \langle \Psi^0_{(1s)^2} | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi^0_{(1s)^2} \rangle = \\
&= \int |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \, \frac{e^2}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \, \frac{e^2}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned}
\qquad [2.42]
$$

L'integrale si ottiene sostituendo alla Ψ^0 l'espressione [2.40] e ricordando la forma [2.39] degli orbitali $1s$; l'integrazione sugli spin (prodotto scalare tra gli spinori) dà un valore 1 per la normalizzazione. Si può anche dire che, una volta definita la forma corretta della funzione imperturbata per la parte che dipende dalle sole coordinate di posizione, visto che la hamiltoniana [2.35] non dipende dalle coordinate di spin, nel calcolo dell'energia possiamo trascurare la parte di spin della funzione d'onda; questa è la strada seguita storicamente e nei testi elementari. L'integrazione si fa passando alle sei coordinate polari dei due elettroni e il risultato che si ottiene è $-5ZW_H/4$.

Questo tipo di integrale ha un'interpretazione fisica semplice. Il quadrato del modulo delle $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_i)$ che in esso compaiono è la densità di probabilità di trovare l'elettrone in $\mathbf{r}_i$; moltiplicato per la carica $-e$ dà la densità di carica $\rho(\mathbf{r}_i)$; l'integrale rappresenta allora l'energia di repulsione elettrostatica delle due distribuzioni statiche di carica $\rho(\mathbf{r}_1)$ e $\rho(\mathbf{r}_2)$. Per questo l'integrale si dice *coulombiano*. Includendo il risultato del calcolo perturbativo al prim'ordine si ha infine:

$$
E_{(1s)^2} = E^0_{(1s)^2} + E^1_{(1s)^2} = \left(2Z^2 - \frac{5}{4} Z \right) W_H = -74,78 \text{ eV} \qquad [2.43]
$$

L'errore rispetto al valore sperimentale è ancora significativo. Esso si riduce percentualmente se si passa dall'elio agli ioni isoelettronici pesanti, perché al crescere di Z la perturbazione repulsiva ha un peso via via minore rispetto all'energia totale, dove domina il termine in Z. Al contrario si ottiene un disaccordo completo per lo ione $H^-(Z = 1)$ perché il termine repulsivo è dello stesso ordine di grandezza dell'energia attrattiva del nucleo e non può essere trattato come perturbazione.

Correzione variazionale. Una delle cause dell'errore del calcolo perturbativo sta nel fatto che nell'approssimazione di ordine zero si è assunto che il potenziale agente sui due elettroni sia quello del nucleo nudo, mentre in realtà la carica nucleare è parzialmente schermata dalla presenza degli elettroni stessi. Si ottiene una approssimazione migliore se si parte da una funzione di prova ancora basata su funzioni idrogenoidi, ma nelle quali si sostituisce alla carica reale $+Ze$ una carica nucleare efficace $+Z'e$, dove $Z' < Z$ può essere trovato con il metodo variazionale di Rayleigh-Ritz (*Appendice C*).

Scriviamo il valor medio approssimato dell'energia, funzione di Z', sostituendo la carica efficace negli orbitali $1s$ (ma non nella hamiltoniana); il principio variazionale garantisce che tale valore medio non può essere inferiore all'autovalore corretto dello stato fondamentale.

$$\tilde{E}_{(1s)^2}(Z') \equiv \frac{\langle \Psi^0(Z')|\mathcal{H}|\Psi^0(Z')\rangle}{\langle \Psi^0(Z')|\Psi^0(Z')\rangle} \geq E \text{ (fondamentale)} \tag{2.44}$$

Il denominatore garantisce la normalizzazione; in questo caso è uguale a uno perché la $\Psi^0(Z')$ è già normalizzata; l'uguaglianza vale solo se la funzione è quella esatta, ossia la soluzione dell'equazione di Schrödinger.

$$\tilde{E}_{(1s)^2}(Z') = \langle \Psi^0(Z')|\mathcal{H}^0(Z)|\Psi^0(Z')\rangle + \langle \Psi^0(Z')|\frac{e^2}{r_{12}}|\Psi^0(Z')\rangle \tag{2.45}$$

L'ultimo integrale è già noto e vale $(-5/4)\, Z'W_H$. Per calcolare il primo si scrive la relazione fra $\mathcal{H}^0(Z)$ e $\mathcal{H}^0(Z')$:

$$\mathcal{H}^0(Z) = \mathcal{H}^0(Z') - Ze^2\Big(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\Big) + Z'e^2\Big(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\Big) \tag{2.46}$$

così che si ottiene, ricordando la definizione [2.35] di $\mathcal{H}^0$ e la [2.40]:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^0(Z')|\mathcal{H}^0(Z)|\Psi^0(Z')\rangle &= \langle \Psi^0(Z')|\mathcal{H}^0(Z')|\Psi^0(Z')\rangle + \\ &- 2(Z - Z')\langle \varphi_{1s}(Z')|\frac{e^2}{r_1}|\varphi_{1s}(Z')\rangle \end{aligned} \tag{2.47}$$

Il primo integrale al secondo membro è $2Z'^2 \, W_H$; l'ultimo si può esprimere in funzione dell'energia potenziale media nell'atomo idrogenoide di carica nucleare Z':

$$\begin{aligned} & -2(Z-Z')\langle\varphi_{1s}(Z')|\frac{e^2}{r_1}|\varphi_{1s}(Z')\rangle = \\ & = 2\left(\frac{Z}{Z'}-1\right)\langle\varphi_{1s}(Z')|-\frac{Z'e^2}{r_1}|\varphi_{1s}(Z')\rangle \equiv \\ & \equiv 2\left(\frac{Z}{Z'}-1\right)\langle V(Z')\rangle = 2\left(\frac{Z}{Z'}-1\right)2Z'^2 \, W_H = \\ & = (4ZZ'-4Z'^2)W_H \end{aligned} \tag{2.48}$$

Nella derivazione si è usato il teorema del viriale, in base al quale (*Appendice C*), per un potenziale coulombiano, il valor medio $\langle V(Z')\rangle$ è uguale al doppio del valor medio dell'energia cinetica, con il segno cambiato:

$$\begin{aligned} & \langle V(Z')\rangle = -2\langle T\rangle; \; \langle T\rangle + \langle V(Z')\rangle = E_{tot} = Z'^2 W_H; \\ & \langle V(Z')\rangle = 2Z'^2 W_H \end{aligned} \tag{2.49}$$

Sommando i vari termini si ottiene:

$$\tilde{E}_{(1s)^2}(Z') = W_H\left(-2Z'^2+4ZZ'-\frac{5}{4}Z'\right) \tag{2.50}$$

Il valore ottimale di Z' si trova, per il principio variazionale, cercando il minimo di $\tilde{E}$ rispetto al parametro variazionale Z':

$$\frac{\partial}{\partial Z'}\tilde{E}_{(1s)^2}(Z') = W_H\left(-4Z'+4Z-\frac{5}{4}\right) = 0; \quad Z' = Z-\frac{5}{16} \tag{2.51}$$

La carica nucleare efficace che ottimizza la funzione approssimata prescelta è dunque apprezzabilmente inferiore alla carica nucleare reale. Con questo valore si ha una migliore approssimazione dell'energia dello stato fondamentale:

$$\tilde{E}_{(1s)^2}\left(Z'=Z-\frac{5}{16}\right) = W_H \times 2\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2 = -77,54 \text{ eV} \tag{2.52}$$

Il risultato quindi è abbastanza vicino al valore sperimentale. L'errore relativo $\Delta E/E_{sper}$ è circa il due per cento per l'elio e scende a meno del due per mille per il C^{4+}.

Questo calcolo è stato riportato esplicitamente per dare un esempio concreto delle potenzialità del principio variazionale; esso può essere

esteso partendo da funzioni di prova che contengono un numero maggiore di parametri da variare. Oggi, con la disponibilità di elaboratori elettronici potenti e veloci, si eseguono calcoli molto accurati anche su atomi più complessi dell'elio.

Questo tipo di applicazione del calcolo variazionale ci ha dato un parametro di schermo della carica nucleare che non dipende dalla distanza; in realtà, nell'approssimazione a elettroni indipendenti e campo centrale, ci aspettiamo che l'efficacia dello schermo sia piccola in prossimità del nucleo e aumenti allontanandosi da esso (fig. 2.9); introdurremo nel par. 2.6 un metodo più accurato per il calcolo della dipendenza dello schermo dalla distanza.

Correlazione fra gli elettroni. Nella precedente applicazione del metodo variazionale non si è tenuto conto in modo diretto della correlazione fra il moto dei due elettroni; la correzione repulsiva deriva dalla interazione fra le due distribuzioni statiche di carica che dipendono dal solo potenziale centrale, eventualmente schermato. A un risultato migliore si giunge, a spese di calcoli più estesi, se della correlazione si tiene conto introducendo direttamente la distanza $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ nella funzione di prova. Questa strada fu presa nel 1929 da E. H. Hylleraas, che partì da una funzione di prova a sei parametri; egli così giunse ad un risultato che differisce dal valore sperimentale di solo 0,013 eV. Funzioni ancora più complicate, con decine di parametri da variare, furono adottate in seguito, con risultati ancora più vicini al risultato esatto. Risultati ancora più soddisfacenti si ottengono tenendo conto anche delle piccole correzioni relativistiche e delle correzioni radiative (*Lamb shift*). Un lavoro così impegnativo per un problema particolare relativamente semplice è giustificato dall'esigenza di dimostrare l'applicabilità dell'equazione di Schrödinger anche a problemi a molti corpi.

Funzioni di prova del tipo sopra indicato, che contengono direttamente la distanza interelettronica, non sono riconducibili al modello ad elettroni indipendenti; raffinando l'approssimazione dunque il concetto di orbitale atomico si perde; gli orbitali, ossia le autofunzioni che dipendono dalle coordinate di un solo elettrone, descrivono correttamente il sistema solo nel caso di assenza di repulsione interelettronica.

2.5.4. Gli stati eccitati

Lo studio dello stato fondamentale ha messo in luce che dalla condizione di antisimmetria dell'autofunzione segue che non esiste uno

stato fondamentale di tripletto, ma solo di singoletto. Lo studio degli stati eccitati è interessante perché mostra che gli autovalori dell'energia dipendono dal modo in cui si accoppiano gli spin degli elettroni: gli stati con spin antiparalleli (stati di singoletto, di spin totale $S = 0$) hanno energia maggiore, ossia energia di legame minore, degli stati con spin paralleli (stati di tripletto, di spin totale $S = 1$); ciò non dipende da un'interazione diretta fra gli spin, ma è ancora una conseguenza dell'antisimmetria, che influisce *indirettamente* sulla repulsione coulombiana in un modo che dipende dall'orientazione relativa degli spin.

Partiamo ancora dalla situazione descritta dalla [2.34] e consideriamo inizialmente le funzioni di spin. Si è visto nella [2.41] l'espressione della funzione antisimmetrica nelle coordinate di spin (stato di singoletto). Si hanno tre possibili funzioni simmetriche e si può dimostrare, procedendo come nella [2.41], che esse rappresentano stati con spin totale $S = 1$ e con componenti $M_s = -1,\ 0,\ +1$, ossia un tripletto (*Appendice C*). Complessivamente si ha, includendo la normalizzazione:

$$\text{[2.53]}\qquad \begin{aligned} &\chi_A(\sigma_1,\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) \quad S=0,\ M_S=0 \\ &\chi_S(\sigma_1,\sigma_2) = \begin{cases} \alpha_1\alpha_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \\ \beta_1\beta_2 \end{cases} \quad S=1 \begin{cases} M_S = 1 \\ M_S = 0 \\ M_S = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

È immediato scrivere le corrispondenti autofunzioni nelle coordinate spaziali. L'autofunzione simmetrica nelle coordinate spaziali va associata alla χ_A, quella antisimmetrica nelle coordinate spaziali va associata alla χ_S:

$$\text{[2.54]}\qquad \Psi_A^0(\mathbf{r}_1,\sigma_1;\mathbf{r}_2,\sigma_2) = \begin{cases} \Psi_S^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\chi_A(\sigma_1,\sigma_2) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) + \\ + \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1)\}\chi_A(\sigma_1,\sigma_2) \\ \\ \Psi_A^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\chi_S(\sigma_1,\sigma_2) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) - \\ - \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1)\}\chi_S(\sigma_1,\sigma_2) \end{cases}$$

Si vede ancora una volta che l'autofunzione di tripletto non esiste se φ_{α_1} è uguale a φ_{α_2} come accade anche per lo stato fondamentale (qui gli indici α_1 e α_2 non riguardano anche le funzioni di spin, ma solo i numeri quantici che caratterizzano gli orbitali atomici).

I passi successivi della trattazione per ottenere i livelli di energia seguono il procedimento illustrato nel par. 2.5.3 (cfr. anche il par. 2.9.1). Consideriamo ancora il termine repulsivo come perturbazione e assumiamo che gli orbitali atomici di partenza siano idrogenoidi, soluzione della [2.37]. Nell'approssimazione di ordine zero si ha ancora, sostituendo le [2.54] nella [2.36] e tenendo conto dell'ortonormalità degli orbitali φ_{α_1} e φ_{α_2}:

$$E^0_{\alpha_1,\alpha_2} = \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{\alpha_2} \qquad [2.55]$$

dove ϵ_{α_1} ed ϵ_{α_2} sono gli autovalori idrogenoidi. In assenza di perturbazione dunque alla $\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ e alla $\Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ corrisponde lo stesso autovalore; questa degenerazione si chiama di *scambio.*

Correzione perturbativa. Poiché all'ordine zero la Ψ^0_S e la Ψ^0_A sono degeneri si deve applicare la teoria perturbativa per gli stati degeneri (*Appendice C*). Osserviamo che gli elementi di matrice non diagonali $\langle \Psi^0_S \chi_A | e^2/r_{12} | \Psi^0_A \chi_S \rangle$ sono nulli per l'ortogonalità delle $\chi(\langle \chi_A | \chi_S \rangle = 0)$; di conseguenza ci si riconduce al calcolo degli elementi di matrice solo fra stati simmetrici o fra stati antisimmetrici rispetto allo scambio delle coordinate di posizione. In generale, a loro volta, sia gli stati simmetrici che quelli antisimmetrici sono degeneri; nel caso che esamineremo tuttavia la situazione si semplifica perché gli elementi di matrice non diagonali dell'operatore di perturbazione e^2/r_{ij} sono nulli, sia nel caso delle Ψ^0_S che nel caso delle Ψ^0_A.

Consideriamo gli stati eccitati costruiti con un orbitale $1s$ e l'altro nl. Per una configurazione elettronica $(1s, nl)$, con $n \geq 2$, il momento angolare orbitale L è uguale a l e lo spin totale è $S = 0$ per il singoletto e $S = 1$ per il tripletto; di conseguenza il grado di degenerazione $(2S+1)(2L+1)$ è uguale a $(2l+1)$ per il singoletto e a $3(2l+1)$ per il tripletto [4].

Per fare un esempio concreto, nel caso $l = 1$, ossia per la configurazione $(1s, np)$, il grado di degenerazione del singoletto ^1P è 3 e quello del tripletto ^3P è 9. Una delle nove autofunzioni degeneri del tripletto è il determinante di Slater costruito con i due spin-orbitali

[4] Se invece ambedue gli orbitali corrispondono a numeri quantici principali $n > 1$, per esempio se la configurazione è $(2s)^2$ o $(2s, 2p)$, l'atomo è instabile e si autoionizza in $He^+ + e^-$; la probabilità di eccitare dallo stato fondamentale simultaneamente ambedue gli elettroni è trascurabile a bassa intensità.

$\varphi_{1s,m_l=0}(\mathbf{r}_i)\cdot\alpha_i \equiv |1\ 0\ 0\ 1/2; i\rangle$ e $\varphi_{np,m_l=1}(\mathbf{r}_i)\cdot\alpha_i \equiv |n1\ 1\ 1/2; i\rangle$:

[2.56]
$$\Psi^0_{1s,np} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} |1\ 0\ 0\tfrac{1}{2};1\rangle & |1\ 0\ 0\tfrac{1}{2};2\rangle \\ |n1\ 1\tfrac{1}{2};1\rangle & |n1\ 1\tfrac{1}{2};2\rangle \end{vmatrix} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|1\ 0\ 0;1\rangle\,|n1\ 1;2\rangle - |1\ 0\ 0;2\rangle\,|n1\ 1;1\rangle\}\alpha_1\alpha_2$$

Nell'ultimo passaggio, sviluppando il determinante, si è separata la funzione spaziale da quella di spin. Questo determinante di Slater è autofunzione degli operatori $\mathcal{L}_z$ ed $\mathcal{S}_z$, e anche di $\mathcal{L}^2$ e $\mathcal{S}^2$, con numeri quantici M_L, M_S, L ed S tutti uguali a uno; lo indichiamo individuando esplicitamente la configurazione di partenza e gli autovalori M_L, M_S: $\Psi^0_{1s,np}(M_L = 1, M_S = 1) \equiv |1snp; M_L = 1, M_S = 1\rangle$. Le altre otto autofunzioni degeneri del tripletto si ottengono costruendo i determinanti di Slater in cui si assegnano in tutti i modi possibili gli autovalori m_l ed m_s ai due elettroni e si trova che almeno uno degli autovalori M'_L ed M'_S differisce da $M_L = 1$ o da $M_S = 1$; si può allora dimostrare che, poiché $\mathcal{L}_z$ ed $\mathcal{S}_z$ commutano con e^2/r_{12}, gli elementi di matrice non diagonali $\langle 1snp; M_L M_S|e^2/r^{12}|1snp, M'_L M'_S\rangle$ sono nulli (*Appendice C*). L'autofunzione del singoletto non può essere scritta come singolo determinante di Slater, ma come combinazione lineare di due, nella forma della prima funzione [2.54]. Un discorso analogo vale per la configurazione $(1s, ns)$. Di conseguenza per calcolare la correzione perturbativa sia del singoletto che del tripletto ci si riduce al calcolo di due soli elementi diagonali che, poiché le funzioni di spin sono normalizzate, si scrivono:

[2.57]
$$E^1_{sing} = \langle\Psi^0_S(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\Psi^0_S(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\rangle \\ E^1_{trip} = \langle\Psi^0_A(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\Psi^0_A(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\rangle$$

Il risultato non dipende dalla scelta della funzione di ordine zero degenere, perché l'energia, anche con la hamiltoniana completa [2.35], è degenere rispetto alle possibili assegnazioni di M_L (e di M_S) una volta fissati L (ed S). Ricordiamo che questa semplificazione vale se uno dei due elettroni è ns. Vedremo in seguito che per una configurazione di due o più elettroni con n ed l uguali (*elettroni equivalenti*), usando la teoria delle perturbazioni per gli stati degeneri, è necessario tener conto anche degli elementi di matrice non diagonali, diversi da zero (par. 2.9.1).

Sostituendo nelle [2.57] le espressioni [2.54] si ottiene per la stessa configurazione elettronica $(1s, nl)$:

$$
\begin{aligned}
E^1_{sing} &= \langle \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)\rangle + \\
&+ \langle \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_1)\rangle \equiv C + J \\
E^1_{trip} &= \langle \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)\rangle - \\
&- \langle \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nl}(\mathbf{r}_1)\rangle \equiv C - J
\end{aligned}
\qquad [2.58]
$$

Si intende che, mentre si ha un solo possibile orbitale $\varphi_{1s} \equiv |1\ 0\ 0\rangle$, φ_{nl} è uno dei $2l+1$ possibili orbitali $|n\, l\, m_l\rangle$. Il primo integrale è l'integrale coulombiano, già discusso nel par. 2.5.3, e lo indichiamo con C. Il secondo, che indichiamo con J, è detto integrale *di scambio* e non ha una analoga interpretazione semiclassica; è anch'esso dovuto alla interazione coulombiana tra i due elettroni, ma la sua forma dipende dalla esigenza di simmetria appropriata della funzione d'onda imperturbata del sistema; dunque, nonostante che spesso si parli di una corrispondente *energia di scambio*, non esiste alcuna forma specifica di energia di questo genere.

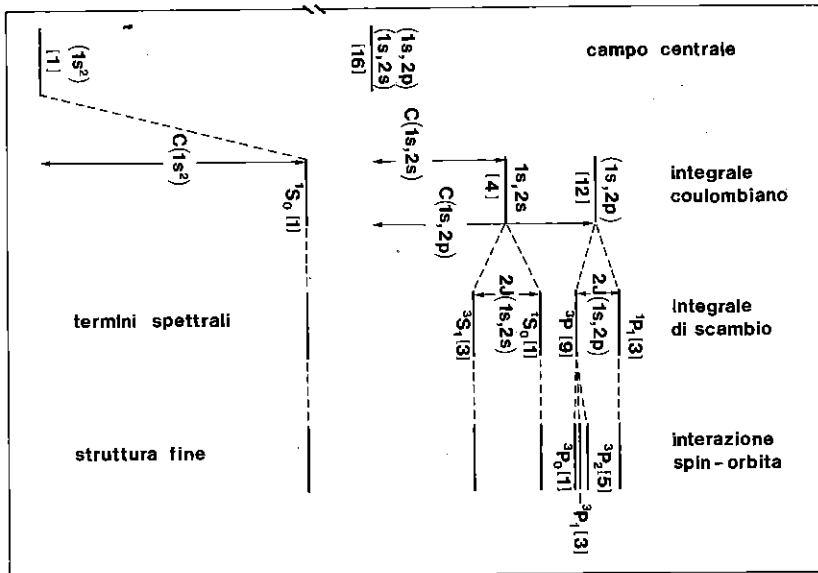
Includendo la correzione perturbativa al prim'ordine calcolata si ha, per l'energia degli stati di singoletto e di tripletto:

$$
\begin{aligned}
E_{sing} &= \epsilon_{1s} + \epsilon_{nl} + C + J = Z^2 W_H + \frac{Z^2}{n^2} W_H + C + J \\
E_{trip} &= \epsilon_{1s} + \epsilon_{nl} + C - J = Z^2 W_H + \frac{Z^2}{n^2} W_H + C - J
\end{aligned}
\qquad [2.59]
$$

La differenza di energia fra uno stato di singoletto e il corrispondente stato di tripletto è $2J$.

C e J vanno calcolati esplicitamente sostituendo negli integrali le espressioni degli orbitali atomici. In generale si ha che C e J sono positivi; nel primo caso è evidente dall'espressione dell'integrale, nel secondo andrebbe dimostrato. Di conseguenza gli stati di tripletto (ortoelio) hanno sistematicamente un'energia inferiore a quella dei corrispondenti stati di singoletto (paraelio), come è mostrato nella figura 2.12. I calcoli eseguiti introducendo come parametri variazionali la carica nucleare dell'orbitale $1s$ e dell'orbitale nl danno risultati in discreto accordo con l'esperienza.

Alla configurazione elettronica $(1s,\, 2s)$ corrispondono due livelli, il singoletto $^1S_0$, non degenere, e il tripletto $^3S_1$, di degenerazione 3; essi differiscono non solo in energia, ma anche per il fatto che il singoletto ha momento magnetico nullo, ossia è diamagnetico, mentre il tripletto ha momento magnetico non nullo, ossia è paramagnetico e in un campo magnetico esterno si scinde in tre sottolivelli Zeeman $(M_J = 0, \pm 1)$. L'indice in basso a destra indica il numero quantico del momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Anche la configurazione $(1s,\, 2p)$ dà origine ad un livello di singoletto, $^1P_1$, tre volte degenere, e a un tripletto ^3P; questo a sua volta è formato da tre sottolivelli, prossimi in energia, a causa della interazione spin-orbita che non è stata ancora considerata: $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ (il più basso); la loro degenerazione è rispettivamente 1, 3 e 5. Nello spettro dell'elio la separazione fra i livelli $^3P_1$ e $^3P_2$ è di solo 10^{-4} eV all'incirca, quella fra il $^3P_0$ e il $^3P_1$ è $\approx 10^{-3}$ eV. Questa è la separazione di *struttura fine*.

FIGURA 2.14
Rappresentazione schematica (non in scala) dei livelli d'energia dello stato fondamentale e dei primi stati eccitati dell'elio, calcolati in diverse approssimazioni. In parentesi tonda la configurazione elettronica, in parentesi quadra la degenerazione del livello. L'integrale coulombiano C e l'integrale di scambio J sono riferiti alla specifica configurazione elettronica

La forte diversità della separazione e l'ordine in cui si susseguono i livelli del tripletto è una deviazione dalla regola di Landè, che vale nell'ipotesi che la struttura fine sia dovuta all'interazione spin-orbita (par. 2.9.3); ciò è dovuto al fatto che nell'elio, e negli atomi leggeri, è necessario tener conto anche dell'interazione spin-spin. Nella figura 2.14 sono mostrati schematicamente i livelli di energia che corrispondono alle due prime configurazioni elettroniche, calcolati in diverse approssimazioni: campo centrale, con repulsione coulombiana, con l'interazione di scambio e con l'interazione spin-orbita. Un livello energetico caratterizzato da una coppia di valori L ed S si chiama *termine spettrale*. Le due configurazioni, in assenza del termine repulsivo, danno la stessa energia perché nell'esempio che stiamo considerando il potenziale è non solo centrale ma anche coulombiano; se $V(r)$ non va come r^{-1} questa degenerazione non c'è ed $E(1s, 2s) \neq E(1s, 2p)$. Il tripletto ^3S, a differenza del ^3P, non ha struttura fine (pseudotripletto) perché $L = 0$ e l'interazione spin-orbita è nulla. L'interazione spin-orbita verrà trattata esplicitamente più avanti, nel caso generale (par. 2.9.3).

Il fatto che per una stessa configurazione elettronica i livelli di tripletto siano più bassi di quelli di singoletto rientra in una regola più generale, stabilita su basi empiriche da F. Hund: l'energia inferiore compete al livello col più alto valore di S e, nel caso di uno stesso S, al livello col più alto valore di L.

La differenza di energia associata al diverso segno dell'integrale di scambio dipende dalla orientazione relativa – parallela per il tripletto, antiparallela per il singoletto – degli spin dei due elettroni, ma solo *indirettamente*, tramite l'effetto che essa ha sulla simmetria della parte spaziale della Ψ_0 del sistema, quindi sulla correzione dovuta al termine e^2/r_{ij}. L'interazione magnetica diretta fra i momenti magnetici elettronici, che qui non abbiamo considerata, darebbe un contributo molto inferiore.

Il termine di scambio fa sì che la repulsione coulombiana sia più piccola quando si applica alla $\Psi_A^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ che quando si applica alla $\Psi_S^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Fisicamente lo si può capire nel modo seguente, ricordando le espressioni [2.54]: la $\Psi_A^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ si annulla per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, ossia i due elettroni, esclusivamente a causa dell'antisimmetria, negli stati di tripletto tendono a tenersi lontani l'uno dall'altro e di conseguenza la repulsione elettrostatica è relativamente piccola; al contrario la $\Psi_S^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ non si annulla per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, quindi negli stati di singoletto si ha una repulsione media più intensa, che innalza l'energia totale. Sono dunque l'indistinguibilità degli elettroni e la connessa an-

tisimmetria della Ψ_A^0 totale del sistema, o, in altre parole, il principio di Pauli, che introducono un accoppiamento fra le variabili di spazio e spin dei due elettroni; gli elettroni si comportano come se fosse presente una *forza di scambio* il cui segno dipende dalla orientazione relativa degli spin. Heisenberg per primo capì che questo tipo di interazione, in certi solidi, può essere sufficientemente forte da mantenere allineati gli spin elettronici, quindi da generare una magnetizzazione permanente (ferromagnetismo) (par. 3.11.6).

Se la sovrapposizione fra gli orbitali è piccola anche l'integrale J è piccolo e l'energia degli stati di singoletto si approssima a quella degli stati di tripletto; per questo, come si vede nella figura, i livelli dell'orto e del paraelio nella configurazione ($1s$, $3l$) e nelle configurazioni più eccitate sono più vicini che nella configurazione ($1s, 2p$) e soprattutto che nella ($1s$, $2s$) dove la sovrapposizione fra gli orbitali è significativa.

Si è detto nel par. 2.5.2 che i determinanti di Slater in generale non possono essere fattorizzati in una funzione che dipende dalle sole coordinate spaziali per una funzione che dipende dalle sole coordinate di spin [2.34]. Questo si ottiene invece da una opportuna combinazione lineare di determinanti di Slater. Ad esempio, per la configurazione ($1s$, $2s$) l'autofunzione del singoletto e una delle tre autofunzioni del tripletto sono date dalla combinazione lineare:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\left\{\begin{vmatrix} |1\,0\,0\,\tfrac{1}{2};1\rangle & |1\,0\,0\,\tfrac{1}{2};2\rangle \\ |2\,0\,0\,\tfrac{-1}{2};1\rangle & |2\,0\,0\,\tfrac{-1}{2};2\rangle \end{vmatrix} \pm\right. \\ &\qquad \left. \pm \begin{vmatrix} |1\,0\,0\,\tfrac{-1}{2};1\rangle & |1\,0\,0\,\tfrac{-1}{2};2\rangle \\ |2\,0\,0\,\tfrac{1}{2};1\rangle & |2\,0\,0\,\tfrac{1}{2};2\rangle \end{vmatrix}\right\} = \\ &= \frac{1}{2}\left(|1\,0\,0;1\rangle\,|2\,0\,0;2\rangle \pm |1\,0\,0;2\rangle\,|2\,0\,0;1\rangle\right)(\alpha_1\beta_2 \mp \alpha_2\beta_1) \end{aligned} \qquad [2.60]$$

Il segno $-$ dà la funzione del tripletto, il segno $+$ quella del singoletto. Si può verificare infatti che ambedue sono autofunzioni dell'operatore $\mathcal{S}^2$, la prima con autovalore $S = 1$ (tripletto), la seconda con autovalore $S = 0$ (singoletto). Ambedue inoltre sono autofunzioni dell'operatore $\mathcal{L}^2$ con autovalore $L = 0$, e dell'operatore $\mathcal{S}_z$ con autovalore $S_z = 0$.

Nel caso di sistemi con più di due elettroni la separazione fra coordinate di spazio e di spin non è possibile. Si possono però costruire combinazioni lineari di determinanti di Slater che siano autofunzioni, oltreché della hamiltoniana in approssimazione zero (ossia senza il termine repulsivo e senza l'interazione spin-orbita), anche degli operatori $\mathcal{L}^2$ ed $\mathcal{S}^2$.

2.6
L'approssimazione del campo centrale

Nello studio degli stati elettronici dell'elio si è assunto che lo stato del sistema, in approssimazione di ordine zero, sia costruito a partire da orbitali soluzioni dell'equazione di Schrödinger della hamiltoniana in assenza del termine repulsivo e dell'interazione spin-orbita (campo centrale). Si è visto inoltre che applicando il calcolo variazionale di Rayleigh-Ritz, assumendo come parametro da ottimizzare la carica nucleare Z, si migliora l'approssimazione perché si trova che sui singoli elettroni agisce un campo, ancora coulombiano, generato da una carica nucleare efficace $Z' < Z$ che tiene conto in parte e indirettamente dell'azione di schermo elettronico alla carica nucleare nuda.

Una migliore approssimazione, sempre nello schema a elettroni indipendenti, richiede una valutazione più accurata del campo centrale che si esercita sui vari elettroni, nella quale si tenga conto del potenziale repulsivo generato, su uno specifico elettrone, dalla distribuzione statica di carica di tutti gli altri elettroni atomici; il campo risulta allora ancora a simmetria sferica o viene approssimato prendendo una media a simmetria sferica, ma non è più coulombiano. Questa approssimazione è stata proposta nel 1928 da D. R. Hartree (1897-1958) su basi intuitive e ignorando il problema della simmetria appropriata della Ψ, e in seguito giustificata sulla base del metodo variazionale e generalizzata al caso di funzioni antisimmetriche nel 1930 da V. Fock e J. C. Slater. Applicazioni sulla base della vecchia meccanica quantistica erano già state tentate dallo stesso Hartree e da altri intorno al 1923.

Nella sua formulazione più semplice, quella che parte da una Ψ^H non simmetrica rispetto allo scambio fra le coppie di particelle, questa approssimazione si chiama di Hartree; nella formulazione che parte da una Ψ^{HF} correttamente antisimmetrica si chiama approssimazione di Hartree-Fock. La strada per la soluzione delle equazioni di Hartree o di Hartree-Fock si basa su un metodo iterativo di approssimazioni successive per determinare il potenziale repulsivo; per questo il metodo si chiama del *campo autoconsistente.* Esso è applicabile allo stato fondamentale degli atomi e consente di interpretare il sistema periodico degli elementi, di valutare le dimensioni, il diamagnetismo, l'energia di ionizzazione degli atomi e l'energia dei livelli interni. Inoltre costituisce il punto di partenza per lo studio degli atomi più complessi e per derivare i termini spettrali e la struttura dei multipletti che corrispondono alla configurazione elettronica fondamentale. Sorgono

invece difficoltà nell'applicazione agli stati eccitati.

2.6.1. L'approssimazione di Hartree

Assumiamo che l'autofunzione del sistema sia semplicemente il prodotto degli orbitali degli n elettroni ($n = Z$ per l'atomo neutro), che supponiamo normalizzati:

$$\begin{gathered} \Psi^H(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_n) = \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2)...\varphi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n) \\ \langle\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\rangle = 1 \end{gathered} \tag{2.61}$$

Si ignora così lo spin e l'antisimmetria; del principio di Pauli si tiene conto semplicemente non assegnando la stessa φ_α a più di due elettroni.

Trascurando, come finora si è fatto, l'interazione spin-orbita (hamiltoniana [2.23]), cerchiamo, seguendo il ragionamento intuitivo di Hartree, l'equazione di Schrödinger a cui deve soddisfare ognuna delle φ_{α_j}, in modo da tener conto anche dell'effetto medio della repulsione degli altri $n-1$ elettroni. Supponiamo che ciascun elettrone si muova in un campo centrale dovuto al potenziale del nucleo e alla densità di carica $\rho_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ di ognuno degli altri $n-1$ elettroni; la densità di carica in ogni punto è uguale alla densità di probabilità moltiplicata per la carica elettronica $-e$. L'energia potenziale dovuta alla repulsione esercitata sulla carica $-e$ posta nel punto $\mathbf{r}_j$ dalla carica dello i-esimo elettrone contenuta nell'elemento di volume $d\mathbf{r}_i$ intorno al punto $\mathbf{r}_i$ è:

$$\frac{\rho_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\cdot(-e)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\, d\mathbf{r}_i = \frac{e^2|\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}}\, d\mathbf{r}_i$$

Integrando su tutto lo spazio e sommando i contributi degli $n-1$ elettroni, si ottiene l'energia potenziale da inserire nell'equazione di Schrödinger per il j-esimo elettrone:

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_i^{n-1}{}' \langle\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)\rangle\right]\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \equiv \\ &\equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j)\right]\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) = \epsilon_{\alpha_j}\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \tag{2.62}$$

Esistono n equazioni di questo tipo, una per ognuno degli elettroni dell'atomo. Queste equazioni integro-differenziali non lineari sono le *equazioni di Hartree*; esse sono accoppiate, nel senso che la soluzione di una di esse entra nella altre $n-1$ equazioni.

Per risolverle numericamente è necessario conoscere il terzo termine, ossia l'energia potenziale media $V(\mathbf{r}_j)$, e questo implica la previa conoscenza degli orbitali $\varphi_{\alpha i}$. La difficoltà si supera per approssimazioni successive.

In approssimazione zero si scelgono le funzioni di prova $\varphi_{\alpha_i}^{(0)}(\mathbf{r}_i)$ con le quali si calcola il potenziale $V^{(0)}(\mathbf{r}_j)$ da inserire nelle [2.62]; una scelta ragionevole è quella di funzioni idrogenoidi, o di autofunzioni con un potenziale approssimato del tipo mostrato in figura 2.9. Nella scelta delle funzioni di partenza si sfruttano informazioni ottenute dalla spettroscopia; in base ad esse si sa che i primi due elettroni sono $1s$, i due successivi $2s$, quindi sei elettroni $2p$, e così via; sorgono ambiguità per gli elettroni $4s$ e i $3d$, perché i relativi livelli sono prossimi. In generale la distribuzione di carica che ne risulta non è rigorosamente a simmetria sferica, ma molto prossima; si può dimostrare che una shell completa di elettroni ha una distribuzione di carica rigorosamente sferica; per semplificare i calcoli successivi viene presa una media sferica. Si possono allora risolvere le n equazioni [2.62]; le soluzioni che si ottengono (approssimazione di ordine uno) sono il prodotto di una funzione radiale, che si ottiene per integrazione numerica, per le armoniche sferiche:

$$\varphi_{nlm_l}^{(1)}(\mathbf{r}) = R_{nl}^{(1)}(\mathbf{r})Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$$

La parte radiale differisce da quella idrogenoide, che corrisponde alla scelta particolare $V(r) = -Ze^2/r$. Gli autovalori corrispondenti $\epsilon^{(1)}$ dipendono sia da n che da l, quindi rimane la degenerazione rispetto a m_l. Le $\varphi^{(1)}$ vengono usate in un secondo ciclo iterativo, come funzioni di partenza per calcolare un'espressione migliorata $V^{(1)}(r_j)$ del potenziale, prendendo ancora una media sferica; le equazioni di Schrödinger vengono di nuovo risolte e si ottengono i nuovi valori $\varphi_{nlm_l}^{(2)}$ ed $\epsilon^{(2)}(n,l)$. Si ripete il processo iterativo fino a che i potenziali $V(r_j)$ siano autocompatibili entro la precisione richiesta. Se le $\varphi_{\alpha_i}^{(0)}$ sono scelte in modo sensato, si trova – ma non si dimostra – che questo processo converge abbastanza rapidamente. Le autofunzioni così ottenute non sono mutuamente ortogonali, perché sono soluzioni di equazioni di Schrödinger differenti.

Uno dei risultati che così si ottengono è la possibilità di assegnare ad ogni elettrone i tre numeri quantici n, l, m_l e un autovalore ϵ_{nl}. Il significato fisico degli autovalori e la loro relazione coll'energia totale dell'atomo vengono chiariti alla luce della derivazione delle equazioni di Hartree dal principio variazionale.

L'approssimazione di Hartree, come quella di Hartree-Fock, che ve-

dremo in seguito, non è limitata agli atomi, ma è impiegata per determinare gli orbitali elettronici nelle molecole e nei solidi.

2.6.2. Derivazione delle equazioni di Hartree

Abbiamo usato il principio variazionale nel par. 2.5.3, partendo da una funzione di forma nota, contenente un parametro – la carica nucleare Z – da ottimizzare. Ora lo applichiamo ad una funzione Ψ^H del tipo [2.61], dove le φ sono a priori sconosciute, per giungere alle condizioni a cui le φ stesse devono soddisfare; risulterà che tali condizioni sono proprio le equazioni [2.62] suggerite da Hartree. Indichiamo per brevità gli orbitali con φ_i, anziché φ_{α_i}.

Si deve trovare il minimo del valore medio della hamiltoniana [2.23] rispetto ad una funzione del tipo [2.61]:

[2.63]
$$\begin{aligned}\langle\Psi^H|\mathcal{H}|\Psi^H\rangle =&\langle\Pi_i\varphi_i(\mathbf{r}_i)|\Big(\sum_i \mathcal{H}_i(\mathbf{r}_i)+\sum_{i,j}{}' \frac{e^2}{2r_{ij}}\Big)|\Pi_i\varphi_i(\mathbf{r}_i)\rangle = \\ =& \sum_i\langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)|\mathcal{H}_i(\mathbf{r}_i)|\varphi_i(\mathbf{r}_i)\rangle + \\ &+\sum_{i,j}{}'\langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)|\frac{e^2}{2r_{ij}}|\varphi_i(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)\rangle\end{aligned}$$

La semplificazione che porta a integrali a una e a due variabili si ottiene perché per ipotesi le φ sono normalizzate; la somma primata indica $i \neq j$.

La Ψ^H ottimale si ottiene variando separatamente ciascuna delle $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ di una funzione arbitraria $\delta\varphi_i(\mathbf{r}_i)$, in modo da rendere minima la [2.63]; la variazione della φ_i e della sua complessa coniugata sono indipendenti, ma scriviamo esplicitamente solo le variazioni del *bra*, perché variando il *ket* non si hanno informazioni aggiuntive.

$$\begin{aligned}\delta\langle\Psi^H|\mathcal{H}|\Psi^H\rangle =& \sum_i\langle\delta\varphi_i|\mathcal{H}_i|\varphi_i\rangle + \sum_{i,j}{}'\Big[\langle\delta\varphi_i\varphi_j|\frac{e^2}{2r_{ij}}|\varphi_i\varphi_j\rangle + \\ &+ \langle\varphi_i\delta\varphi_j|\frac{e^2}{2r_{ij}}|\varphi_i\varphi_j\rangle\Big] + \text{variazione sul } ket = \\ =& \sum_i\Big\{\langle\delta\varphi_i|\Big(\mathcal{H}_i+\sum_j{}'\langle\varphi_j|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_j\rangle\Big)|\varphi_i\rangle\Big\} + \text{variazione sul } ket\end{aligned}$$

L'ultimo passaggio è solo un cambiamento dell'indice delle variabili di integrazione nei termini repulsivi. La variazione delle condizioni di

normalizzazione dà:

$$\delta\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle = \langle\delta\varphi_i|\varphi_i\rangle + \text{variazione sul } ket$$

La condizione di minimo, usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, è:

$$\delta\langle\Psi^H|\mathcal{H}|\Psi^H\rangle - \sum_i \lambda_i \delta\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle =$$
$$= \sum_i \Big\{ \langle\delta\varphi_i|\Big(\mathcal{H}_i + \sum_j{}' \langle\varphi_j|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_j\rangle - \lambda_i\Big)|\varphi_i\rangle\Big\} +$$
$$+ \text{variazione sul } ket = 0$$

Poiché le $\langle\delta\varphi_i|$ e le $|\delta\varphi_i\rangle$ sono arbitrarie ed indipendenti per ogni i, essa è soddisfatta quando si annullano separatamente, nella somma, i coefficienti delle variazioni di ognuna delle φ. Per il coefficiente della $\langle\delta\varphi_j|$ si ha dunque:

$$\Big\{\mathcal{H}_j(\mathbf{r}_j) + \sum_i{}' \langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_i(\mathbf{r}_i) > -\lambda_j\Big\}|\varphi_j(\mathbf{r}_j)\rangle = 0 \qquad [2.64]$$

Si sono così ritrovate le equazioni di Hartree [2.62]; i λ_j ne sono gli autovalori che avevamo indicato con ϵ_{nl}.

Energia totale dell'atomo. Il valor medio della hamiltoniana rispetto alla Ψ^H dà l'energia totale nell'approssimazione di Hartree. Dalla [2.63], utilizzando le [2.64], si ottiene, con qualche calcolo:

$$E^H_{tot} = \langle\Psi^H|\mathcal{H}|\Psi^H\rangle =$$
$$= \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_i(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)\rangle \qquad [2.65]$$

L'energia totale non è semplicemente la somma degli autovalori, perché così facendo si conterebbe due volte la repulsione elettrostatica media fra le varie coppie di elettroni; questa va dunque sottratta.

Il confronto con i dati sperimentali mostra un disaccordo dell'ordine dell'uno per cento.

Teorema di Koopmans. Per conoscere l'energia necessaria per rimuovere dall'atomo l'elettrone i-esimo sarebbe necessario calcolare separatamente l'energia dell'atomo neutro e l'energia dello ione e sottrarre

l'una dall'altra; allo ione infatti competono orbitali $\tilde{\varphi}$ leggermente diversi da quelli dell'atomo. Il calcolo è semplificato se si assume che per l'energia dello ione si usano gli stessi orbitali atomici, solo omettendo quello dell'elettrone rimosso; supponiamo sia il k-esimo:

$$\tilde{\Psi}^H_{ione} = \prod_{i\neq k}^{n-1} \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}_i) \approx \prod_{i\neq k}^{n-1} \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

Anche la hamiltoniana dello ione non contiene i termini con $i = k$. Si dimostra facilmente che, con questa approssimazione, si ha:

$$\begin{aligned} &E^H_{tot}\ (\text{atomo})\ - E^H_{tot}\ (\text{ione})\ = \\ &= \langle\Psi^H|\mathcal{H}_{at}|\Psi^H\rangle - \langle\tilde{\Psi}^H_{ione}|\mathcal{H}_{ione}|\tilde{\Psi}^H_{ione}\rangle = \epsilon_k \end{aligned} \qquad [2.66]$$

Gli autovalori delle equazioni di Hartree rappresentano dunque l'energia di ionizzazione dei vari elettroni. Questo risultato è noto come teorema di Koopmans (1933). La sua validità dipende dall'approssimazione di partenza, ossia è tanto maggiore quanto meno gli orbitali dello ione differiscono da quelli dell'atomo, come se durante il processo di ionizzazione gli orbitali rimanessero *congelati*. Negli atomi leggeri la sottrazione di un elettrone influenza il riassestamento della distribuzione media di carica degli altri elettroni più che negli atomi pesanti, quindi l'approssimazione è meno buona. Gli ϵ_k rappresentano una buona approssimazione ai livelli profondi, coinvolti nelle transizioni X.

Il teorema di Koopmans vale anche per le molecole e per i solidi. Nei solidi, dove la funzione d'onda degli elettroni di valenza si estende all'intero cristallo, a maggior ragione la rimozione di un elettrone non influenza sensibilmente la distribuzione degli altri.

2.6.3. Equazioni di Hartree-Fock

Si è detto che la Ψ^H, costruita semplicemente come prodotto di orbitali dipendenti dalle coordinate di posizione dei singoli elettroni, non soddisfa alla condizione di antisimmetria che deve essere rispettata in un sistema di fermioni. Il punto di partenza corretto è un prodotto antisimmetrizzato, ossia un determinante di Slater [2.25] costruito con gli spin-orbitali; ricordiamo che ad ogni spin-orbitale corrisponde un valore definito di $m_s(= \pm 1/2)$. Se si applica il principio variazionale al determinante di Slater, seguendo un procedimento analogo a quello sviluppato nel paragrafo precedente, con calcoli un poco più complicati, si giunge ad un nuovo set di equazioni integro-differenziali per gli

orbitali atomici:

$$
\begin{aligned}
&\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + {\sum_i}' \langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_i(\mathbf{r}_i)\rangle\Big]\varphi_j(\mathbf{r}_j) - \\
&-\Big[{\sum_i}' \langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)|\frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_j(\mathbf{r}_i)\rangle\delta_{m_{si},m_{sj}}\Big]\varphi_i(\mathbf{r}_j) = \epsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}_j)
\end{aligned} \tag{2.67}
$$

Queste sono le equazioni di Hartree-Fock. Il primo termine al primo membro è uguale a quello che compare nelle equazioni di Hartree [2.62], e così pure il secondo membro. La differenza fra i due tipi di equazioni sta nel secondo termine al primo membro, che prende il nome di *termine di scambio*. Il simbolo di Kronecker che compare nella somma indica che sono nulli i contributi che provengono da coppie di spin-orbitali con m_s diversi, ossia con spin antiparalleli.

Anche la soluzione delle equazioni di Hartree-Fock si cerca con un metodo iterativo; i calcoli sono più complicati per la presenza del termine di scambio, nel quale le φ_i e le φ_j hanno scambiato i rispettivi argomenti. La presenza del termine di scambio è dovuta al fatto che si è scelta come funzione d'onda di partenza una funzione antisimmetrica; la conseguenza è che l'energia di interazione coulombiana degli elettroni con spin parallelo ($m_{si} = m_{sj}$) è diversa da quella fra gli elettroni con spin antiparallelo. A causa della forma determinantale dell'autofunzione infatti la densità di probabilità di trovare due elettroni con spin parallelo nello stesso punto dello spazio è nulla; nel caso di due elettroni questo fatto favorisce il tripletto.

Nel caso dello stato fondamentale dell'elio i due elettroni hanno necessariamente spin antiparalleli, il termine di scambio non compare e le equazioni di Hartree-Fock coincidono con quelle di Hartree.

Energia totale. Per gli autovalori delle [2.67] vale ancora il teorema di Koopmans. Il valor medio della hamiltoniana rispetto alla funzione di Hartree-Fock, ossia rispetto alla Ψ^{HF} che si costruisce come determinante di Slater con gli orbitali soluzioni delle [2.67] moltiplicati per le relative funzioni di spin, dà l'energia totale. Si può dimostrare che il risultato differisce dall'energia [2.65] nell'approssimazione di Hartree per la presenza di termini che vengono indicati come *energia di scambio*:

$$
\begin{aligned}
E_{tot}^{HF} &= \langle\Psi^{HF}|\mathcal{H}|\Psi^{HF}\rangle = \\
&= E_{tot}^{H} + {\sum_{ij}}' \delta_{ms_i,ms_j}\langle\varphi_i(\mathbf{r}_i)\varphi_j(\mathbf{r}_j)|\frac{e^2}{2r_{ij}}|\varphi_i(\mathbf{r}_j)\varphi_j(\mathbf{r}_i)\rangle
\end{aligned} \tag{2.68}
$$

dove E^H_{tot} è formalmente la [2.65], ma con le soluzioni delle equazioni [2.67].

I risultati numerici nello schema di Hartree-Fock, ancorché molto più difficili da ottenere, non differiscono di molto da quelli nel più semplice schema di Hartree per quanto riguarda l'energia. Qualitativamente questo fatto può essere così interpretato. La caratteristica del metodo di Hartree-Fock consiste nel fatto che esso, come quello di Hartree, riduce la soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'intero sistema alla soluzione di n equazioni ad una sola particella; così facendo esso ignora le interazioni dirette fra le varie coppie di elettroni, sostituendole con due tipi di interazione: un'interazione elettrostatica media, descritta assumendo che ciascun elettrone agisca su ogni altro soltanto tramite la sua densità di carica media; un'interazione fra coppie di elettroni con lo stesso m_s, introdotta dalla condizione di antisimmetria dell'autofunzione totale del sistema, che riduce la probabilità di trovare nella stessa posizione elettroni con lo stesso m_s; questo tipo di interazione, come si è visto, è assente nello schema di Hartree. Anche il moto degli elettroni con spin antiparallelo tuttavia dovrebbe essere correlato, a causa della repulsione coulombiana diretta, che tende a separare le coppie; questo effetto, che tende a ridurre l'energia repulsiva, dà luogo a un'energia detta di *correlazione*, ignorata nei modelli a particelle indipendenti. L'approssimazione di Hartree-Fock, rispetto a quella di Hartree, porta a una riduzione dell'energia repulsiva per coppie con spin parallelo, ma a un aumento per coppie con spin antiparallelo, così che i due effetti in parte si compensano e l'energia totale dello stato fondamentale calcolata coi due metodi differisce di poco.

Ad esempio, nel caso del berillio i migliori calcoli nell'approssimazione di Hartree danno un'energia totale di $-29,115$ rydberg, mentre nell'approssimazione di Hartree-Fock si ottiene $-29,140$ rydberg, ossia una differenza inferiore all'uno per mille. Il valore sperimentale è $-29,331 \pm 0,008$ rydberg; la differenza rispetto ai valori calcolati è di circa mezzo eV per elettrone; poiché le correzioni relativistiche sono trascurabili, questa differenza è da attribuirsi all'energia di correlazione.

Le funzioni d'onda e quindi le densità elettroniche, al contrario, mostrano differenze significative. La suscettività diamagnetica degli atomi è una grandezza sensibile alla estensione della densità elettronica, quindi adatta a rivelare le diversità dei risultati ottenuti con i due metodi. Per la suscettività dello ione Cl^- si ottiene il valore $\chi = -41,3 \cdot 10^{-6}$ nell'approssimazione di Hartree, il valore $\chi = -30,4 \cdot 10^{-6}$ nell'approssimazione di Hartree-Fock, mentre il valore sperimentale è

$-25 \cdot 10^{-6}$. Un discorso analogo vale per la polarizzabilità elettrica.

Stati eccitati. Le equazioni di Hartree e quelle di Hartree-Fock hanno infinite soluzioni, ma solo quella con E_{tot} più bassa corrisponde al principio di minimo, che garantisce, per lo stato fondamentale, $E^H > E^{HF} > E_{exp}$.

Per gli stati eccitati si può ancora avere soluzioni accettabili, purché esse siano ortogonali allo stato fondamentale e agli stati eccitati più bassi; questo è possibile solo per gli stati più bassi associati ad autovalori differenti dell'operatore $\mathcal{L}^2$ o $\mathcal{S}^2$.

2.6.4. Limiti delle approssimazioni ad elettroni indipendenti

Si è visto che lo stato fondamentale dell'elio è descritto da un solo determinante di Slater ma che gli stati eccitati possono richiedere la combinazione lineare di due determinanti, in modo da essere non solo autofunzioni della hamiltoniana nell'approssimazione di campo centrale, ma anche, come è necessario, autofunzioni degli operatori $\mathcal{L}^2$ e $\mathcal{S}^2$ che con tale hamiltoniana commutano. Questo vale anche per un atomo generico nella scelta delle autofunzioni di partenza nell'approssimazione di Hartree-Fock; nel caso di shell incomplete in generale un solo determinante di Slater è autofunzione di $\mathcal{L}_z$ e di $\mathcal{S}_z$, ma non di $\mathcal{L}^2$ e $\mathcal{S}^2$. Sarebbe allora necessario estendere il metodo a Ψ^{HF} formate da opportune combinazioni lineari di determinanti di Slater, ma ciò implicherebbe calcoli molto più pesanti. Vedremo nel par. 2.9 come si affronta il problema nella teoria dei multipletti atomici.

Della difficoltà nel trattare gli stati eccitati si è già detto.

Infine è bene insistere sul fatto che non si deve attribuire una realtà fisica all'orbitale elettronico in un sistema di molti elettroni interagenti: si tratta solo di una utile approssimazione.

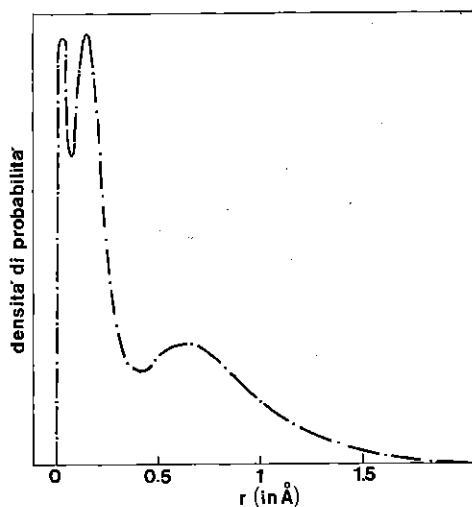
Come si è detto, la hamiltoniana dell'atomo, anche in approssimazione non relativistica, non commuta con gli operatori $\mathcal{L}_i^2$ ed $\mathcal{L}_{zi}$ dei singoli elettroni, quindi gli autovalori corrispondenti, che si usano per costruire le configurazioni elettroniche, non sono costanti del moto; gli $\mathbf{l}_i$ si sommano vettorialmente a dare il momento angolare orbitale totale $\mathbf{L}$ e intorno ad esso precedono. Analogamente non esistono in realtà i livelli energetici di un singolo elettrone, ma solo l'energia dello stato fondamentale e quelle degli stati eccitati del sistema nel suo complesso.

Con queste cautele e nonostante i loro limiti, le approssimazioni di campo autoconsistente sopra illustrate hanno dato risultati utili, anche

come punto di partenza di approssimazioni successive, e trovano ampie applicazioni anche nello studio delle molecole e dei solidi.

2.6.5. Risultati delle approssimazioni di campo auto-consistente

L'energia totale dell'atomo nello stato fondamentale dipende solo dal numero degli elettroni che occupano i singoli livelli ϵ_{nl}, ossia dalla configurazione elettronica. Gli elettroni caratterizzati dagli stessi valori di n e di l appartengono alla stessa sub-shell; per ogni sub-shell se ne possono avere $2(2l+1)$ in relazione alle diverse possibili assegnazioni di m_l e di m_s. La sub-shell è chiusa, o completa, se contiene $2(2l+1)$ elettroni. Gli elettroni con lo stesso valore di n appartengono alla stessa shell, che può contenere fino a $2n^2$ elettroni. Una sub-shell che contiene $\nu \leq 2(2l+1)$ elettroni è degenere $[2(2l+1)]!/\{\nu![2(2l+1)-\nu]!\}$ volte, in relazione ai diversi modi di collocare i ν elettroni nei $2(2l+1)$ stati disponibili. Se la sub-shell è chiusa il grado di degenerazione è uno.

FIGURA 2.15
Densità di probabilità radiale degli elettroni dell'argon, calcolata nell'approssimazione di Hartree. Il primo massimo ha origine prevalentemente dalla shell K, il secondo dalla shell L, il terzo dalla shell M

La risoluzione delle equazioni di Hartree o di Hartree-Fock fornisce

l'ordine in cui si susseguono i livelli ϵ_{nl}, quindi l'ordine in cui gli Z elettroni si collocano sui livelli energetici a partire dal più basso, ossia la configurazione elettronica dello stato fondamentale. Le corrispondenti autofunzioni (orbitali) permettono di ricavare la densità di probabilità radiale, ossia la probabilità che un elettrone si trovi alla distanza r dal nucleo; si trova che il massimo della densità radiale, come nell'idrogeno, cresce al crescere di n e, in generale, diminuisce al crescere di l; in particolare gli elettroni $3d$ sono più interni dei $4s$. La figura 2.15 mostra il risultato per l'atomo di argon, la cui configurazione è $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$; la densità di probabilità complessiva è data dalla somma delle densità di probabilità radiale per ogni sub-shell moltiplicata per il numero di elettroni che popolano la sub-shell stessa. Da questa densità di probabilità si ricava con il teorema di Gauss il potenziale che agisce su un elettrone nel punto $\mathbf{r}$.

In generale si ottengono i risultati seguenti:

1. Le shell più interne ($n = 1$) hanno un raggio medio inferiore a quello dell'idrogeno per un fattore di circa $1/(Z-2)$, perché la carica nucleare è schermata debolmente.

2. L'energia degli elettroni nelle shell interne è grande in valore assoluto; per $n = 1$ è approssimativamente $(Z-2)^2$ volte quella dello stato fondamentale dell'idrogeno.

3. Gli elettroni della shell più esterna vedono una carica nucleare quasi completamente schermata dagli elettroni più interni; il raggio medio della shell più esterna, e quindi la dimensione dell'atomo, per una stessa configurazione cresce lentamente al crescere di Z; l'energia di legame è confrontabile con quella dell'idrogeno.

4. L'ordine secondo cui crescono gli autovalori ϵ_{nl} al variare di l, per n fissato, è $\epsilon_{n0} < \epsilon_{n1} < \epsilon_{n2}$ ecc.; ad esempio il livello $3s$ è più profondo del $3p$, e questo più profondo del $3d$. Per n abbastanza grande, la dipendenza da l può essere più marcata della dipendenza da n per le shell più esterne; ad esempio negli atomi con Z compreso fra 19 e 30 si trova $\epsilon_{4s} \leq \epsilon_{3d}$, contrariamente a quanto accadrebbe se il potenziale centrale fosse coulombiano; in atomi con Z maggiore si trova $\epsilon_{5s} < \epsilon_{4d}$ ed $\epsilon_{5s} < \epsilon_{4f}$; in altre parole nello stato fondamentale non sempre gli stati con n minore ma l grande sono occupati prima degli stati con n maggiore ma l piccolo. L'interpretazione di questa inversione di livelli è stata data nel par. 2.3. In molti casi, quando le energie di due sub-shell sono prossime, i calcoli autoconsistenti non sono abbastanza accurati per consentire di decidere senza ambiguità quali orbitali sono occupati nello stato fondamentale; questo accade ad esempio per gli orbitali $3d$ e $4s$, per gli orbitali $4d$ e $5s$, per gli orbitali $4f$, $5d$ e $6s$ (f

sta per $l = 3$). Indicazioni più attendibili si ottengono dagli spettri ottici.

L'ordine di riempimento degli stati è importante perché ad esso si deve la configurazione dello stato fondamentale degli atomi e di conseguenza le proprietà chimiche, ottiche, magnetiche ecc. degli elementi.

2.6.6. Modello di Thomas-Fermi

I metodi di soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger richiedono calcoli lunghi e complessi nel caso degli atomi a molti elettroni. Si può dare una stima del campo autoconsistente di Hartree con un metodo semiclassico statistico, che fu elaborato da L. H. Thomas (1926) ed E. Fermi (1928), con lo scopo di giustificare alcune delle proprietà degli atomi, senza l'ambizione di ottenere i dettagli della loro struttura elettronica.

Si assume, come nel modello di Hartree, che ciascun elettrone si muova in un potenziale centrale $V(r)$, dovuto al nucleo e alla distribuzione di carica complessiva $\rho(r)$ di tutti gli altri elettroni. Il potenziale e la densità di carica vengono messi in relazione tramite l'equazione di Poisson: il laplaciano del potenziale elettrostatico $U(r) = -V(r)/e$ è proporzionale a ρ. Questo aspetto è comune al modello di Hartree, il quale però ricorre all'equazione di Schrödinger per ricavare la densità, e può quindi imporre l'autoconsistenza (il potenziale che entra nell'hamiltoniana è determinato dalle autofunzioni di quest'ultima).

Nella trattazione di Thomas-Fermi ci si limita invece a richiedere che la densità a distanza r dal nucleo sia quella che gli stessi elettroni avrebbero in un piccolo volume intorno a r, se fossero trattati come particelle in una scatola di dimensioni pari al volumetto stesso; il livello zero di ogni scatola (buca di potenziale) deve essere uguale al valore di V in r; si suppone che V non vari nel piccolo volume considerato. Questa densità è data dall'espressione [1.231]: $\rho = (2m\epsilon_F/\hbar^2)^{3/2}/3\pi^2$ nei termini dell'energia di Fermi ϵ_F della buca. Il livello di Fermi deve corrispondere ad un unico valore di energia su tutto l'atomo, ma la quantità che compare nell'espressione di ρ è riferita al fondo di ciascuna buca, $V(r)$, per cui, a meno di costanti, si ha $V(r) = \epsilon_F$. In altre parole l'altezza del livello di Fermi dal fondo di ciascuna buca dipende da r, e con esso la densità di carica ρ.

La relazione che lega ρ ad ϵ_F, ossia a V, ha il seguente significato fisico: il raggio dell'atomo – il valore r_0 oltre al quale $\rho(r) = 0$ –

coincide con la distanza dal nucleo alla quale la buca di potenziale vale $V(r_0) = 0$; in quella buca si annulla anche $\epsilon_F = V(r_0)$ (nessun livello è occupato).

Sostituendo l'espressione di ρ nell'equazione di Poisson si ottiene l'equazione differenziale di Thomas-Fermi, $\nabla^2(V) \propto V^{3/2}$, che si può risolvere numericamente. I risultati del modello, che non esamineremo in dettaglio, sono significativi solo per gli atomi pesanti. Inoltre sono molto imprecisi per gli elettroni più esterni (ad esempio predicono un raggio r_0 monotonamente crescente con Z, senza le periodicità caratteristiche della tavola di Mendeleev), ma forniscono valori ragionevoli delle quantità medie, come l'energia totale.

Il potenziale $V(r)$ di Thomas-Fermi è utile come prima approssimazione per calcolare la funzione di *schermo*, ossia il fattore di cui il potenziale coulombiano viene ridotto dagli elettroni più interni, man mano che ci si allontana dal nucleo, e che si annulla in r_0. Rivedremo un effetto simile nei solidi al par. 3.5.10. Questa approssimazione è spesso usata come primo passo nell'impostazione del calcolo autoconsistente delle equazioni di Hartree e di Hartree-Fock.

2.7
Il sistema periodico degli elementi

La ripetizione periodica di alcune proprietà degli elementi, scoperta nel 1869 da Mendeleev, ebbe una prima interpretazione nel 1922 per opera di Niels Bohr, sulla base della sua teoria sulla struttura dell'atomo; l'interpretazione fu migliorata nel 1925, dopo la scoperta del principio di Pauli. Oggi è chiaro che la ricorrente periodicità delle proprietà chimiche degli elementi e quella di alcune proprietà fisiche (spettri ottici, energie di ionizzazione, raggi atomici) è una manifestazione della struttura della shell esterna degli elettroni, e che essa a sua volta dipende dall'ordine di riempimento delle shell più interne. Inversamente, la periodicità delle proprietà degli elementi, rispecchiata dal sistema periodico di Mendeleev, è la prova più solida a favore dell'esistenza negli atomi di gruppi discreti di elettroni. La chimica e la spettroscopia ottica mostrano che il ruolo principale è giocato dagli elettroni esterni, i meno legati, mentre il numero totale degli elettroni, la carica nucleare, la massa atomica sono aspetti relativamente marginali; diversamente non si capirebbe come le proprietà del litio ($Z = 3$) siano molto più simili a quelle del cesio ($Z = 55$) che a quelle dell'elio ($Z = 2$) o del berillio ($Z = 4$).

Come si è visto, nell'approssimazione a elettroni indipendenti ogni

elettrone è caratterizzato da una sua funzione d'onda e dai quattro numeri quantici n, l, m_l, m_s; l'autovalore dell'energia ϵ_{nl} dipende solo dai primi due. Ogni coppia n, l definisce una sub-shell, che per il principio di Pauli può ospitare $2(2l+1)$ elettroni; la sub-shell $s(l=0)$ può ospitare due elettroni, la $p(l=1)$ ne può ospitare 6, 10 nella $d(l=2)$, 14 nella $f(l=4)$; la sub-shell $g(l=5)$ non compare negli stati fondamentali degli elementi. Il numero quantico principale n definisce la shell, che include tutte le sub-shell compatibili ($l \leq n-1$); la shell con $n=1$ è indicata come shell K, quella con $n=2$ come shell L, quella con $n=3$ come shell M, quella con $n=4$ come shell N; questi simboli si ritrovano nella spettroscopia X, per indicare le transizioni che coinvolgono gli elettroni interni.

L'assegnazione di tutti gli elettroni alle sub-shell, riempendole a partire da quelle di energia più bassa, ossia dagli stati più legati, dà la *configurazione elettronica dello stato fondamentale* dell'atomo (o dello ione). L'approssimazione di Hartree – o quella di Hartree-Fock – consente, nella maggioranza dei casi, di individuare tale configurazione. L'ordine di riempimento delle shell per tutti gli elementi, quindi la configurazione elettronica, è mostrato nella tabella 2.3; per semplicità le sub-shell complete non sono ripetute passando via via ad atomi con Z maggiore, così che appaiono solo le sub-shell più esterne. Le linee servono a collegare gli elementi chimicamente simili, con la stessa configurazione elettronica nelle sub-shell più esterne, ossia quelli che tradizionalmente vengono collocati nello stesso gruppo del sistema periodico. In alcuni casi esiste una certa ambiguità.

L'ordine con cui le sub-shell si susseguono nello stato fondamentale di uno specifico atomo non è necessariamente lo stesso in un atomo diverso; ad esempio l'energia della $4s$ nel K, nel Ca ed in alcuni degli atomi che li seguono è inferiore all'energia della $3d$; ma questo non è più vero quando si passa agli atomi più pesanti, nei quali sia la $4s$ che la $3d$ diventano sub-shell interne stabilmente complete.

Analizziamo la tabella per metterne in luce alcuni aspetti significativi. Ricordiamo che la valenza e in generale le proprietà chimiche dipendono dal numero degli stati occupati nelle sub-shell esterne e dalla separazione fra i livelli di queste e i livelli della sub-shell successiva, vuota. In linea generale possiamo dividere le configurazioni elettroniche in due gruppi: quelle che contengono sub-shell d ed f completamente vuote, o completamente piene (nd^{10}, nf^{14}) e quelle con riempimenti parziali. Le prime caratterizzano gli elementi detti dei *gruppi principali*; gli altri elementi appartengono ai gruppi detti *intermedi*; fanno parte di questi ultimi i gruppi di transizione, le terre

rare e gli attinidi. Esaminiamo prima gli elementi dei gruppi principali.

Gli atomi con un solo elettrone ns e le sub-shell interne complete sono gli alcalini, monovalenti, chimicamente reattivi, paramagnetici, con basso potenziale di ionizzazione; essi sono classificati nel I gruppo (par. 2.4). Notiamo che la sub-shell ns viene occupata prima della $(n-1)d$.

Essi sono preceduti dagli atomi di gas nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), chimicamente molto stabili, diamagnetici, con alto potenziale di ionizzazione. Tranne che per l'elio, la configurazione elettronica per i livelli più esterni è $(ns)^2(np)^6$ e non esistono sub-shell riempite solo parzialmente: o sono complete o totalmente vuote. Lo Xe, ad esempio, ha le shell K, L ed M complete, le sub-shell $5s$ e $5p$ complete, mentre la $4f$ è vuota. Lo stato fondamentale è un singoletto S. Solo nel 1962 si scoprì che si possono ottenere composti stabili con alcuni gas nobili ($Xe\,PtF_6$, XeF_2 ecc.).

Gli alcalini sono seguiti dagli elementi del II gruppo: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; sono bivalenti, nonostante che la sub-shell ns sia completa, come nell'elio, a causa della prossimità dei livelli vuoti p o d. Gli spettri ottici sono simili a quello dell'elio, con la presenza delle serie dei singoletti e dei tripletti, ma con maggiore probabilità di transizioni di intercombinazione; lo stato fondamentale è un singoletto S.

Nei gruppi, di cinque elementi ciascuno, che seguono rispettivamente gli elementi Be, Mg, Zn, Cd e Hg, che hanno sub-shell complete (s, s e d, o, nell'ultimo caso, s, d ed f) si riempie gradualmente la sub-shell np. La configurazione np^1 caratterizza il III gruppo, la np^2 il IV, la np^3 il V, la np^4 il VI; np^5 è la configurazione tipica degli alogeni (F, Cl, Br, I, At), che appartengono al gruppo VII; il loro stato fondamentale è il doppietto P. Gli elementi successivi, con la sub-shell np completa, sono i gas nobili. Gli alogeni hanno alta affinità elettronica perché tendono ad acquistare un elettrone per raggiungere la configurazione del gas nobile che li segue.

Vediamo ora brevemente i gruppi intermedi.

Il processo di riempimento della shell M ($n = 3$), come si è detto, si interrompe a partire dal potassio ($Z = 19$): i livelli $4s$ sono leggermente più bassi dei $3d$ e in genere si riempiono prima, dando luogo agli elementi di transizione. Nel rame ($Z = 29$) tuttavia la $3d$ si completa prima della $4s$, così che il rame, come i successivi argento ($Z = 47$) e oro ($Z = 79$), con un solo elettrone ns esterno e le altre sub-shell complete, ha caratteristiche simili a quelle degli alcalini. Gli elementi che seguono questi tre metalli, ossia Zn ($Z = 30$), Cd ($Z = 48$) e Hg ($Z = 80$), hanno le sub-shell s e d complete e proprietà simili.

TABELLA 2.3

					55. Cs 6s	87. Fr 7s	Gruppo I	Alcalini
					56. Ba $6s^2$	88. Ra $7s^2$	Gruppo II	Alcalino terrosi
					57. La $6s^2$ 5d	89. Ac $7s^2$ 6d		
					58. Ce $6s^2$ 4f 5d	90. Th $7s^2$ $6d^2$		
					59. Pr $6s^2$ $4f^3$	91. Pa $7s^2$ $5f^2$ 6d		
					60. Nd $6s^2$ $4f^4$	92. U $7s^2$ $5f^3$ 6d		
					61. Pm $6s^2$ $4f^5$	93. Np $7s^2$ $5f^4$ 6d		Lantanidi
			19. K 4s	37. Rb 5s	62. Sm $6s^2$ $4f^6$	94. Pu $7s^2$ $5f^6$		
			20. Ca $4s^2$	38. Sr $5s^2$	63. Eu $6s^2$ $4f^7$	95. Am $7s^2$ $5f^7$		e
			21. Sc $4s^2$ 3d	39. Y $5s^2$ 4d	64. Gd $6s^2$ $4f^7$ 5d	96. Cm $7s^2$ $5f^7$ 6d		
			22. Ti $4s^2$ $3d^2$	40. Zr $5s^2$ $4d^2$	65. Tb $6s^2$ $4f^9$	97. Bk $7s^2$ $5f^9$ 6d		Attinidi
			23. V $4s^2$ $3d^3$	41. Nb 5s $4d^4$	66. Dy $6s^2$ $4f^{10}$	98. Cf $7s^2$ $5f^{10}$		
	3. Li 2s	11. Na 3s	24. Cr 4s $3d^5$	42. Mo $5s^2$ $4d^5$	67. Ho $6s^2$ $4f^{11}$	99. Es $7s^2$ $5f^{11}$		
	4. Be $2s^2$	12. Mg $3s^2$	25. Mn $4s^2$ $3d^5$	43. Tc $5s^2$ $4d^5$	68. Er $6s^2$ $4f^{12}$	100. Fm $7s^2$ $5f^{12}$		
	5. B $2s^2$ 2p	13. Al $3s^2$ 3p	26. Fe $4s^2$ $3d^6$	44. Ru 5s $4d^7$	69. Tm $6s^2$ $4f^{13}$	101. Md $7s^2$ $5f^{13}$		
1. H 1s	6. C $2s^2$ $2p^2$	14. Si $3s^2$ $3p^2$	27. Co $4s^2$ $3d^7$	45. Rh 5s $4d^8$	70. Yb $6s^2$ $4f^{14}$	102. No $7s^2$ $5f^{14}$		
2. He $1s^2$	7. N $2s^2$ $2p^3$	15. P $3s^2$ $3p^3$	28. Ni $4s^2$ $3d^8$	46. Pd $4d^{10}$	71. Lu $6s^2$ $4f^{14}$ 5d	103. Lw $7s^2$ $5f^{14}$ 6d		
	8. O $2s^2$ $2p^4$	16. S $3s^2$ $3p^4$	29. Cu 4s $3d^{10}$	47. Ag 5s $4d^{10}$	72. Hf $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^2$	104. Ru $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^2$		
	9. F $2s^2$ $2p^5$	17. Cl $3s^2$ $3p^5$	30. Zn $4s^2$ $3d^{10}$	48. Cd $5s^2$ $4d^{10}$	73. Ta $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^3$	105. Ha $7s^2$ $5f^{14}$ $6d^3$		
	10. Ne $2s^2$ $2p^6$	18. Ar $3s^2$ $3p^6$	31. Ga $4s^2$ $3d^{10}$ 4p	49. In $5s^2$ $4d^{10}$ 5p	74. W $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^4$	106. Sg		
			32. Ge $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^2$	50. Sn $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^2$	75. Re $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^5$	107. Nb		
			33. As $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^3$	51. Sb $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^3$	76. Os $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^6$	108. Hs		
			34. Se $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^4$	52. Tc $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^4$	77. Ir $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^7$	109. Mt		
			35. Br $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^5$	53. I $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^5$	78. Pt 6s $4f^{14}$ $5d^9$			Gruppi di transizione
			36. Kr $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$	54. Xe $5s^2$ $4d^{10}$ $5p^6$	79. An 6s $4f^{14}$ $5d^{10}$			Metalli nobili
					80. Hg $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$			
					81. Tl $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ 6p		Gruppo III	
					82. Pb $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^2$		Gruppo IV	
					83. Bi $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^3$		Gruppo V	
					84. Po $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^4$		Gruppo VI	
					85. At $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^5$		Gruppo VII	Alogeni
					86. Rn $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^6$		Gruppo VIII	Gas nobili

La situazione è analoga per il secondo gruppo di transizione (da $Z = 39$ a $Z = 48$) e per il terzo (da $Z = 71$ a $Z = 80$); qui competono nell'ordine di riempimento i livelli $5s$ e i $4d$ nel primo caso, i $6s$ e i $5d$ nel secondo. I tre gruppi di transizione sono evidenziati dalla fascia intermedia nella tabella; il primo è il gruppo del ferro, il secondo del palladio, il terzo del platino. Le proprietà degli elementi dei gruppi di transizione sono determinate dal fatto che le sub-shell d sono riempite solo parzialmente; le proprietà chimiche sono simili perché gli elettroni d sono più interni degli s.

I 14 elementi da $Z = 57$ a $Z = 70$ sono le terre rare, o lantanidi, nei quali competono nell'ordine di riempimento i livelli $5d$ e i $4f$; poiché questi elettroni sono più interni dei $6s$, le terre rare hanno proprietà chimiche simili.

L'ultimo gruppo intermedio è quello dell'attinio ($Z = 89$) nel quale si riempiono i livelli $5f$ e $6d$; anche gli attinidi hanno proprietà chimiche simili.

Gli elementi con sub-shell d o f incomplete hanno momenti magnetici diversi da zero; gli elettroni spaiati possono interagire con quelli degli atomi prossimi (energia di scambio) dando origine, negli stati condensati, a fenomeni di magnetizzazione spontanea e di ordine magnetico.

2.8
Transizioni che coinvolgono elettroni fortemente legati

2.8.1. Spettri X

Lo spettro della radiazione X caratteristica, interpretato qualitativamente sulla base del modello di Bohr (par. 2.1.5), ha permesso a Moseley di giustificare la sua relazione empirica fra frequenza e numero atomico. I risultati dei calcoli nelle approssimazioni di Hartree o di Hartree-Fock dell'energia dei livelli profondi consentono un'interpretazione quantitativa in molti casi soddisfacente, ossia consentono di calcolare per i vari elementi le costanti di schermo σ della legge di Moseley [2.3]; questa è una conferma dell'utilità del modello ad elettroni indipendenti.

L'emissione di raggi X coinvolge transizioni fra i livelli interni dell'atomo, livelli che nello stato fondamentale sono completamente occupati, perché il numero di elettroni su ogni livello è uguale al grado di degenerazione. Affinché le transizioni siano possibili è necessario

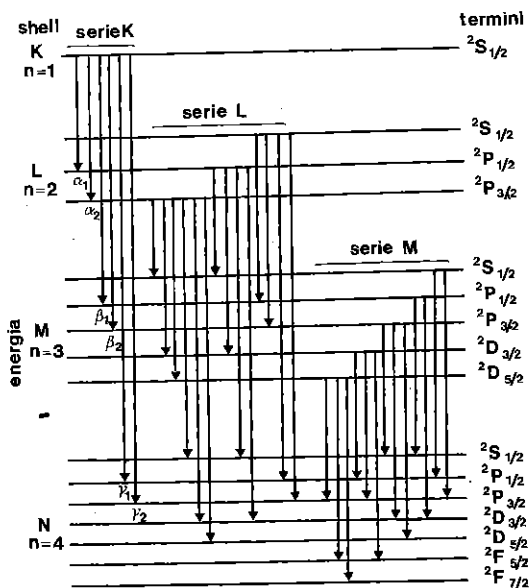
che all'atomo sia stato preventivamente strappato un elettrone interno (per esempio per urto con un fascio di elettroni veloci), così che esista uno stato interno non occupato; Heisenberg ha introdotto per descrivere questa situazione il concetto di *buca*: una buca si comporta come un elettrone per cui siano invertiti il segno della carica, l'energia di interazione spin-orbita e i valori di m_l e di m_s; il salto di una buca da uno stato ad un altro descrive in realtà il salto di un elettrone in senso inverso.

È conveniente rappresentare i livelli energetici in uno schema rovesciato e considerare le transizioni della buca anziché quelle dell'elettrone. Tenendo conto anche dell'interazione spin-orbita (par. 2.4.3), i livelli delle varie sub-shell, che nell'approssimazione di campo autoconsistente dipendono solo da n e da l, si separano in relazione ai due possibili valori di $j = l \pm 1/2$; l'interazione spin-orbita è più grande di quella per l'elettrone esterno degli alcalini perché il potenziale a cui sono soggetti gli elettroni interni varia rapidamente al variare di r (cfr. [2.21]); la separazione dei doppietti di struttura fine è dell'ordine del KeV negli atomi più pesanti.

In figura 2.16 sono mostrati schematicamente i livelli d'energia interni di un atomo generico e le transizioni che danno luogo all'emissione caratteristica; la scala dell'energia è logaritmica, per poter contenere le prime quattro shell. L'emissione ha luogo quando la buca, creata in un livello alto nella figura, salta in un livello più basso, ossia quando un elettrone da uno stato meno legato salta a riempire lo stato più legato e vuoto. Ad esempio una buca nella shell K può essere riempita da un elettrone della shell L con emissione di righe spettrali K_α, o da un elettrone della shell M con emissione di righe K_β, di frequenza maggiore e così via; la serie K converge verso una frequenza limite uguale all'energia di legame dell'elettrone $1s$ divisa per h, ossia uguale alla frequenza necessaria per strappare all'atomo un elettrone $1s$. La notazione della figura 2.16 è quella comunemente usata nella spettroscopia X; non sono mostrate le transizioni corrispondenti alle frequenze limite delle varie serie. Una prima transizione della buca dalla shell K ad una shell meno profonda, ad esempio alla shell L, lascia ancora l'atomo in uno stato eccitato; essa sarà dunque rapidamente seguita da una seconda transizione, con emissione di un fotone X di frequenza minore, quindi da altre, finché si torna allo stato di energia minima (fondamentale).

La frequenza delle righe analoghe dello spettro X dei vari elementi e il valore della frequenza limite crescono monotonamente con Z, all'incirca come Z^2; ad esempio l'energia dei fotoni della serie K passa da

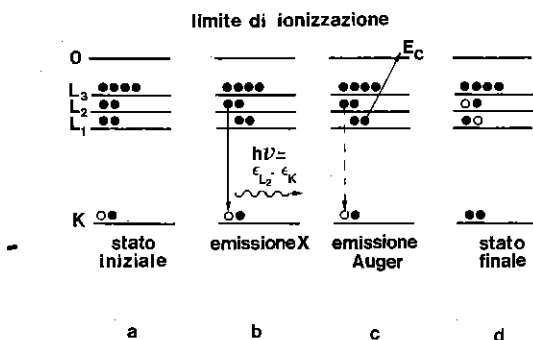
qualche centinaio di eV (ultravioletto spinto) per elementi con $Z \sim 7 \div 11$ a oltre 100 KeV (X duri) per gli ultimi elementi del sistema periodico.

FIGURA 2.16
Diagramma dei termini spettrali X. L'energia, in ordinata, è approssimativamente in scala logaritmica; il livello più alto corrisponde agli elettroni $1s$ (shell K), i più legati. Le transizioni sono interpretabili come salti quantici di una buca da un livello più interno a un livello più esterno, vincolati dalle regole di selezione $\Delta L = \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$

Come si vede dalla figura, non tutte le intercombinazioni fra i livelli interni danno origine a transizioni, ma solo quelle che rispettano le regole di selezione: $\Delta J = -1, 0, 1$; $\Delta L = \pm 1$; ad esempio sono vietate le transizioni $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$.

Negli spettri di assorbimento (fig. 2.7) non compaiono le righe corrispondenti agli spettri di emissione, perché negli atomi nello stato fondamentale tutte le shell interne sono occupate. Le discontinuità (spigoli) corrispondono alle frequenze limite delle varie serie e sono dovute al fatto che il fotone incidente ha l'energia necessaria per strappare all'atomo un elettrone dalle sub-shell interne e portarlo ad uno stato non legato nel continuo (ionizzazione).

2.8.2. Effetto Auger

Un atomo in uno stato fortemente eccitato, ossia contenente una buca in una shell interna, ha una probabilità finita di riassestarsi perdendo l'energia in eccesso attraverso un processo diverso dall'emissione di un fotone X, ossia cedendola ad un altro degli elettroni interni che viene così espulso dall'atomo; questo processo di diseccitazione non radiativo è noto come effetto Auger, o di autoionizzazione (par. 2.1.5).

FIGURA 2.17
Effetto Auger. a: buca nella shell K, shell L completa; b: transizione radiativa $L_2 \rightarrow$ K; c: transizione non radiativa $L_2 \rightarrow$ K; l'energia $\epsilon_{L_2} - \epsilon_K$ viene ceduta a un elettrone della sub-shell L_1 che è espulso dall'atomo con energia cinetica $E_c = \epsilon_{L_2} - \epsilon_K + \epsilon_{L_1}$; d: nello stato finale ci sono due buche nella shell L

I due processi in competizione sono schematizzati nella figura 2.17 per transizioni che coinvolgono le shell K ed L. Per la conservazione dell'energia è chiaro che l'elettrone Auger può essere espulso solo se l'energia acquistata ($\epsilon_{L_2} - \epsilon_K$) è superiore all'energia di legame ϵ_{L_1} del livello che inizialmente occupa (ricordiamo che gli autovalori dell'energia sono negativi). I valori dell'energia cinetica E_c per le varie transizioni possibili sono caratteristici per ogni elemento. Alla fine del processo l'atomo contiene due buche in livelli intermedi, ossia è doppiamente ionizzato; il processo di riassestamento verso lo stato di energia minima prosegue attraverso altre emissioni X o Auger.

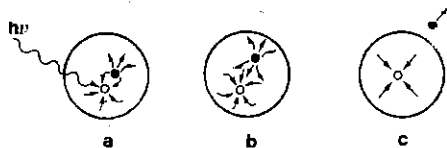
Autofunzioni e autovalori ottenuti con calcoli autoconsistenti sono la base per valutare gli spettri di energia degli elettroni Auger e le probabilità di transizione nei vari elementi, sia come atomi liberi che nei composti; in quest'ultimo caso sono importanti le transizioni che

coinvolgono elettroni esterni, più sensibili ai legami chimici.

2.8.3. Effetti a molticorpi

Le misure di E_c sono molto accurate e consentono anche di valutare i limiti dello schema a elettroni indipendenti. Il problema principale è che nello stato finale ci sono due buche, e queste non possono essere trattate come particelle indipendenti in un campo centrale medio; la loro repulsione provoca spostamenti nell'energia e strutture a multipletti che devono essere calcolati introducendo modelli che vanno oltre lo schema a elettroni indipendenti.

Anche il semplice processo di fotoemissione da livelli profondi richiede correzioni; possiamo intuitivamente capirne la necessità con un modello semplice. Nello stato finale esiste una buca localizzata che genera un campo elettrico e una polarizzazione del sistema; gli altri elettroni non sono semplici spettatori passivi e sono in qualche misura coinvolti nel processo di fotoemissione. Ma i fenomeni di polarizzazione e, più in generale, gli effetti di correlazione non sono previsti nello schema a particelle indipendenti.

FIGURA 2.18
Schematizzazione degli stadi significativi del processo di fotoionizzazione. a: il fotone viene assorbito da un elettrone interno e immediatamente si crea un coppia elettrone-buca; gli elettroni atomici tendono a schermare il campo dipolare. b: successivamente la coppia si separa; gli elettroni schermano il campo dell'elettrone e quello della buca. c: il fotoelettrone si allontana dallo ione residuo; gli elettroni schermano la buca in una shell interna. Le frecce indicano le direzioni di spostamento della carica elettronica dell'atomo sotto l'azione del campo interno

I principali stadi del processo possono essere così schematizzati (fig. 2.18):

a) immediatamente dopo l'assorbimento del fotone nella zona centrale dell'atomo si ha la coppia fotoelettrone-buca con una separazione piccola; la coppia genera un dipolo elettrico e gli altri elettroni si po-

larizzano per schermare il dipolo;
b) a un tempo intermedio la coppia si separa così che l'effetto di polarizzazione risponde al campo delle cariche individuali dell'elettrone e della buca; questo è uno stadio complicato del processo;
c) il fotoelettrone è completamente separato dalla buca e la distribuzione degli elettroni atomici si aggiusta alla presenza della buca localizzata in una shell interna.

La traduzione di modelli di questo tipo in un formalismo che consenta di ottenere risultati quantitativi è tutt'altro che semplice e rientra negli schemi degli effetti a molticorpi. Questi effetti, nel caso degli atomi, sono importanti quando gli orbitali pieni e quelli vuoti sono in buona misura spazialmente sovrapposti. Molti dati sperimentali, negli ultimi decenni, hanno mostrato i limiti dell'approssimazione ad elettroni indipendenti, quindi la necessità di tener conto degli effetti di correlazione.

Osserviamo infine che, quando ci si allontana dall'approssimazione a elettroni indipendenti, anche il principio di Pauli si indebolisce; serve comunque come principio guida per individuare l'approssimazione di partenza, sulla base della quale si sviluppano le approssimazioni correttive. Solo rimane la condizione che l'autofunzione dell'intero sistema sia antisimmetrica.

2.9
La struttura dei multipletti

2.9.1. Caso generale

Per l'interpretazione degli spettri atomici è necessario conoscere l'ordine in cui si susseguono i livelli energetici, i numeri quantici che li caratterizzano, il grado di degenerazione delle autofunzioni che corrispondono ad ogni livello e le regole di selezione per le transizioni fra uno stato iniziale e uno stato finale, indotte dalla radiazione elettromagnetica. Nei primi paragrafi di questo capitolo si sono studiati i casi più semplici, gli atomi con un solo elettrone ottico e l'atomo di elio, e si è visto che la simmetria della hamiltoniana consente la classificazione di livelli e di autofunzioni. È infatti alla simmetria del potenziale atomico – e quindi della hamiltoniana – rispetto alle rotazioni di un angolo qualsiasi intorno a un asse arbitrario passante per il centro dell'atomo che si devono le proprietà di commutazione degli operatori di momento angolare rispetto alla hamiltoniana stessa, quindi la possibilità di clas-

sificare stati e livelli in base ai numeri quantici di momento angolare. Le stesse proprietà sono sfruttate nel caso più generale di un atomo a molti elettroni, nello schema noto come teoria dei multipletti atomici. Questa teoria fu sviluppata nel 1929 da John Clarke Slater (1900-1976) partendo dalla funzione determinantale antisimmetrica introdotta da Dirac alcuni anni prima.

L'approssimazione del campo centrale e la soluzione con i calcoli autoconsistenti discussi nei paragrafi precedenti permettono di ottenere risultati abbastanza soddisfacenti per lo stato fondamentale degli atomi con configurazioni elettroniche a sub-shell complete (*chiuse*). Solo in questi casi infatti lo stato che corrisponde a una data configurazione non è degenere perché c'è un solo modo di assegnare gli autovalori m_{li} ed m_{si} dei singoli elettroni: lo stato è rappresentato da un solo determinante di Slater; gli autovalori degli operatori di momento angolare orbitale, di spin e totale, e delle loro componenti $\mathcal{L}_z$, $\mathcal{S}_z$ e $\mathcal{J}_z$ sono tutti uguali a zero, di conseguenza lo stato fondamentale ha un solo termine spettrale, il singoletto S. Questo è il caso dello stato fondamentale dell'elio (cfr. [2.40]).

Nel caso di configurazioni elettroniche in cui a un nocciolo di sub-shell complete si aggiungono elettroni *esterni* in sub-shell incomplete (o *aperte*) il problema è più complesso perché anche la configurazione dello stato fondamentale è degenere, in relazione alle diverse possibili assegnazioni degli m_{li} e degli m_{si}. Chiamiamo g il grado di degenerazione della configurazione fondamentale, ossia il numero di autofunzioni Ψ (determinanti di Slater) che si possono costruire assegnando gli m_{l_i} e gli m_{s_i} nel rispetto del principio di Pauli. Abbiamo trattato in precedenza gli alcalini, dove non si presenta il problema della costruzione di opportuni determinanti di Slater, e gli stati eccitati degli atomi a due elettroni evitando di svolgere l'analisi esplicita e completa delle autofunzioni degeneri corrispondenti alle configurazioni considerate. Nel caso generale i calcoli autoconsistenti, che tengono conto della componente più rilevante delle interazioni che si esercitano sugli elettroni esterni, costituiscono solo il primo passo; il passo successivo consiste nel valutare gli effetti correttivi dovuti alle altre interazioni, trascurate in prima approssimazione nello schema di Hartree-Fock. Il metodo è quello delle perturbazioni degli stati degeneri (*Appendice C*); tenendo conto delle interazioni aggiuntive si risolve in parte la degenerazione della configurazione fondamentale, ossia si trova che ad essa non corrisponde un solo livello energetico, ma più livelli (termini spettrali), ciascuno dei quali eventualmente presenta una ulteriore separazione (struttura fine).

Le interazioni correttive che si esercitano sugli elettroni esterni sono di due tipi:
1. L'interazione coulombiana residua. Nei calcoli autoconsistenti l'interazione repulsiva entra solo attraverso un potenziale centrale medio, come è mostrato nelle equazioni [2.63]; il potenziale centrale medio descrive in modo soddisfacente l'interazione degli elettroni esterni con il nocciolo a sub-shell chiuse, ma non l'interazione fra gli elettroni esterni in sub-shell incomplete.
2. Gli effetti relativistici, il più importante dei quali è l'interazione spin-orbita, già discussa a proposito degli alcalini.

Scriviamo la hamiltoniana includendo anche l'interazione spin-orbita:

$$[2.69] \quad \mathcal{H}_{tot} = \sum_i \Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \Big) + \sum_{i,j}{}' \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i c(r_i)\boldsymbol{\mathcal{L}}_i \cdot \boldsymbol{S}_i$$

Il coefficiente $c(r_i)$ è definito nella [2.17]; esso è approssimativamente proporzionale al valor medio di Z/r^3, di conseguenza è grande negli atomi pesanti.

È sufficiente considerare solo gli elettroni delle sub-shell incomplete, perché gli elettroni del nocciolo non partecipano alla dinamica ma generano un campo centrale che agisce sugli elettroni esterni e che va preventivamente calcolato col metodo autoconsistente o con altre approssimazioni; i momenti angolari degli elettroni interni, sia orbitali che di spin, si compensano, ossia L, S e J sono nulli per le sub-shell complete.

Nel termine repulsivo può essere separato il contributo dominante a simmetria sferica, indicando con $V(r_i)$ l'energia potenziale centrale repulsiva efficace che agisce sull'i-esimo elettrone:

$$[2.70] \qquad \sum_{i,j}{}' \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_{ij}} \equiv \sum_i V(r_i) + \Big[\sum_{i,j}{}' \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V(r_i)\Big]$$

Il termine in parentesi quadra, che contiene la parte residua a simmetria non sferica della repulsione, risulta piccolo e può essere trattato perturbativamente. A rigore non si può prendere lo stesso potenziale efficace per tutti gli stati, tuttavia se si considerano lo stato fondamentale e i primi stati eccitati si può ragionevolmente assumere che $V(r_i)$ vari di poco. Si ha infine:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tot} = &\sum_i \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V(r_i)\Big] + \\ &+ \Big[{\sum_{i,j}}' \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V(r_i)\Big] + \\ &+ \sum_i c(r_i)\boldsymbol{\mathcal{L}}_i \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}}_i \equiv \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'_{coul} + \mathcal{H}''_{rel}\end{aligned} \tag{2.71}$$

Il primo termine è la hamiltoniana di campo centrale, il secondo dà la correzione per la repulsione elettrostatica residua, il terzo dà la correzione relativistica dovuta all'interazione spin-orbita.

Una volta risolto il problema imperturbato, si deve impostare il calcolo perturbativo per stati g volte degeneri, ossia risolvere l'equazione secolare:

$$\|\langle \Psi_i^0 | \mathcal{H}'_{coul} + \mathcal{H}''_{rel} | \Psi_j^0 \rangle - W\delta_{ij}\| = 0 \tag{2.72}$$

Il primo membro è un determinante di ordine g; le g radici W sono le correzioni all'autovalore imperturbato E^0 nella configurazione fondamentale; si sa inoltre che la somma delle radici è uguale alla somma degli elementi diagonali del determinante. In generale il numero di radici distinte è inferiore al grado di degenerazione g, ossia la perturbazione non rimuove completamemente la degenerazione della configurazione fondamentale.

L'approssimazione di ordine zero è la soluzione dell'equazione $\mathcal{H}^0\,\Psi_i^0\,(\mathbf{r}) = E^0\,\Psi_i^0\,(\mathbf{r})$, dove si è scritto $\Psi^0(\mathbf{r})$ per indicare che l'equazione riguarda solo la parte radiale. L'equazione è separabile in equazioni a una particella per ognuno degli elettroni delle sub-shell incomplete; come si è detto non è necessario considerare le sub-shell complete, perché le si suppone stabili nei fenomeni che non coinvolgono grandi variazioni di energia (transizioni ottiche). Si hanno così gli orbitali per la configurazione fondamentale, che moltiplicati per le possibili funzioni di spin α o β dei singoli elettroni danno gli spin-orbitali con i quali si costruiscono i determinanti di Slater $\Psi_i^0(\mathbf{r},\sigma)$; con $i = 1$, 2, ..., g; ad esempio la [2.60] mostra i due possibili determinanti di Slater per la configurazione ($1s$, $2s$). Una combinazione lineare degli $\Psi_i^0(\mathbf{r},\sigma)$ è ancora soluzione dell'equazione di Schrödinger imperturbata; esistono g combinazioni lineari indipendenti e si può costruirle in modo che siano ortogonali. È importante notare, ed è facile da verificare, come già si è detto, che i determinanti di Slater sono autofunzioni dell'operatore $\mathcal{L}_z = \sum_{i=1}^n \mathcal{L}_{zi}$ con autovalore $M_L = \sum_{i=1}^n m_{li}$ e dell'operatore $\mathcal{S}_z = \sum_{i=1}^n \mathcal{S}_{zi}$ con autovalore $M_S = \sum_{i=1}^n m_{si}$ (in unità $\hbar$);

essi non sono in generale autofunzioni degli operatori $\mathcal{L}^2$ ed $\mathcal{S}^2$, come invece devono essere le autofunzioni dell'atomo.

Le proprietà di commutazione della hamiltoniana imperturbata $\mathcal{H}^0$ e della hamiltoniana $\mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'_{coul}$ sono state discusse nel par. 2.5.2 (cfr. le relazioni [2.26] e [2.28]). L'operatore di perturbazione $\mathcal{H}'_{coul} + \mathcal{H}''_{rel}$, e quindi la hamiltoniana totale [2.71], commuta solo con $\mathcal{J}^2$ e $\mathcal{J}_z$; di conseguenza ogni stato stazionario dell'atomo è caratterizzato da valori determinati di $|\mathbf{J}|$ e di M_J, oltre che dalla parità. La conservazione del momento angolare totale è una legge che rispecchia l'isotropia dello spazio.

È estremamente laborioso risolvere direttamente l'equazione secolare [2.72], ossia calcolare gli elementi di matrice che in essa compaiono, e che contengono ambedue gli operatori di perturbazione $\mathcal{H}'_{coul} + \mathcal{H}''_{rel}$. È conveniente ricorrere ad ulteriori approssimazioni che valgono nei due casi limite $\mathcal{H}'_{coul} \gg \mathcal{H}''_{rel}$ e $\mathcal{H}'_{coul} \ll \mathcal{H}''_{rel}$. Esse sono state sviluppate essenzialmente da J. C. Slater già a partire dal 1929.

Per introdurre l'argomento ricorriamo al modello vettoriale dell'atomo. Il momento angolare totale, costante in modulo e in direzione per ogni stato stazionario, è la somma vettoriale (secondo le regole di composizione della meccanica quantistica) dei vettori $\mathbf{l}_i$ ed $\mathbf{s}_i$ dei singoli elettroni:

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^{n} (\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i) \tag{2.73}$$

Evidentemente esso non dipende dall'ordine degli addendi. È possibile raggruppare la somma vettoriale per due casi limite. Sommiamo separatamente i momenti orbitali e quelli di spin, in modo da ottenere il momento orbitale totale e lo spin totale:

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{l}_i = \mathbf{L}; \quad \sum_{i=1}^{n} \mathbf{s}_i = \mathbf{S}; \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{2.74}$$

Oppure sommiamo separatamente il momento angolare orbitale e lo spin dei singoli elettroni:

$$\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i = \mathbf{j}_i\,; \quad \mathbf{J} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{j}_i \tag{2.75}$$

Le somme vettoriali implicano analoghe relazioni per le componenti lungo l'asse z.

L'ordine di somma più conveniente dipende dall'importanza relativa dei due operatori di perturbazione. Se l'interazione coulombiana residua prevale sull'interazione spin-orbita ($\mathcal{H}'_{coul} \gg \mathcal{H}''_{rel}$) gli $\mathbf{l}_i$ e $\mathbf{s}_i$ si accoppiano come nella [2.74], ossia gli $\mathbf{l}_i$ precedono rapidamente intorno al momento risultante $\mathbf{L}$ e gli $\mathbf{s}_i$ precedono rapidamente rispetto allo spin totale $\mathbf{S}$; $\mathbf{L}$ ed $\mathbf{S}$ a loro volta precedono lentamente intorno a $\mathbf{J}$ a causa dell'interazione spin-orbita, più debole. L'analisi degli spettri ottici indica che questo tipo di accoppiamento descrive in modo soddisfacente lo stato fondamentale e i primi stati eccitati negli elementi leggeri e intermedi. I calcoli confermano questo tipo di accoppiamento, che è stato suggerito nel 1925 da due astronomi, H. N. Russell e F. A. Saunders, per interpretare lo spettro del calcio; esso è noto anche come *accoppiamento L-S* o legame normale.

L'altro caso limite vale invece quando prevale l'interazione spin-orbita e prende il nome di *accoppiamento j-j*. Poiché il termine di interazione spin-orbita cresce con Z (cfr. par. 2.4.3: si può dimostrare che è proporzionale approssimativamente a Z^4), questa approssimazione è preferibile nella trattazione degli atomi pesanti; essa è applicabile anche agli stati eccitati di atomi intermedi, perché il potenziale approssima la simmetria sferica e l'interazione coulombiana residua diventa trascurabile.

In molti casi $\mathcal{H}'_{coul}$ e $\mathcal{H}''_{rel}$ hanno peso confrontabile (*accoppiamento intermedio*) e i due casi limite non sono applicabili.

2.9.2. Accoppiamento L-S

Il primo passo del calcolo perturbativo consiste nel trascurare $\mathcal{H}''$ rispetto a $\mathcal{H}'$ nella equazione secolare [2.72].

A causa dell'interazione coulombiana residua si troverà che stati quantici per la stessa configurazione, ma associati ad autovalori L e/o S differenti, hanno energie diverse, e che, in accordo con le regole di Hund, il livello più profondo è quello di massima molteplicità e, nel caso di livelli con lo stesso valore di S, quello col più alto valore di L (par. 2.5.4). Ogni coppia L, S definisce uno dei possibili *termini spettrali* che hanno origine dalla configurazione considerata.

Il modello vettoriale aiuta a individuare i termini spettrali che hanno origine da ogni specifica configurazione. Nel caso di elettroni non equivalenti il risultato è immediato, perché non interviene il principio di Pauli. Nel par. 2.5.4, discutendo i primi stati eccitati dell'elio, si sono esaminate le configurazioni ($1s$, ns), e ($1s$, np), che danno origine ai termini spettrali ^1S e ^3S la prima, ^1P e ^3P la seconda. Consideriamo

ora, per chiarire meglio la situazione, un altro esempio, la configurazione $(np,\, nd)$, oppure la $(np,\, n'd)$, che potrebbero descrivere gli stati eccitati di alcuni atomi; l'orbitale $np\,(l = 1)$ è degenere $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$ volte, l'orbitale $nd\,(l = 2)$ è degenere $2(2 \cdot 2 + 1) = 10$ volte e il grado di degenerazione della configurazione è uguale a 60, perché per ognuna delle sei possibili assegnazioni di un elettrone a uno dei 6 stati np l'altro elettrone può essere assegnato a uno dei 10 stati nd. I possibili valori di L sono 3, 2, 1, dunque esistono termini F, D e P; ricordiamo che è $L = |l_1 - l_2|, ...(l_1 + l_2)$. I possibili valori di S sono 1 e 0, dunque ognuno dei termini compare sia come tripletto sia come singoletto: ^3F, ^3D, ^3P, ^1F, ^1D, ^1P. Se si sommano le degenerazioni dei sei termini si verifica che il risultato è ancora, come deve, 60.

Nel caso di elettroni equivalenti il principio di Pauli esclude le coppie L, S che si otterrebbero se si potesse assegnare ai due elettroni la stessa quaterna di numeri quantici. Consideriamo la configurazione $(np)^2$; si può verificare che è solo 15 volte degenere, perché $n_1 = n_2,\ l_1 = l_2 = 1$ ed esistono solo 15 modi distinti di assegnare ai due elettroni i numeri quantici $m_l = -1,\, 0,\, +1$ ed $m_s = \pm 1/2$; uno spin-orbitale np infatti è 6 volte degenere e la degenerazione della $(np)^2$ è uguale al numero delle combinazioni semplici di 6 elementi presi a due a due: $6!/[2!(6-2)!] = 15$. I possibili valori di L sono 2, 1, 0 e i possibili valori di S sono ancora 1 e 0, ma non è possibile associare ognuno dei valori di S ai tre possibili valori di L; il ^3D ad esempio è escluso perché implicherebbe la possibilità di assegnare a ciascuno dei due elettroni lo stesso spin-orbitale $|n,\, l,\, m_l,\, m_s>$. L'analisi condotta cercando le possibili coppie M_L ed M_S che si possono ottenere mostra che i termini spettrali della configurazione $(np)^2$ sono: ^1D, 5 volte degenere, ^3P, 9 volte degenere e ^1S, di degenerazione uguale a uno; in totale ritroviamo 15, a conferma della correttezza dell'analisi.

Le autofunzioni degeneri in approssimazione zero sono i determinanti di Slater costruiti con i possibili spin-orbitali $|n,\, l,\, m_l,\, m_s>$ della configurazione fondamentale; il modello vettoriale ci permette di individuarle. Indichiamole mettendo in evidenza gli autovalori di $\mathcal{L}_z$ e di $\mathcal{S}_z$: $\Psi^0 \equiv |\alpha; M_L M_S\rangle$ dove α indica sinteticamente la configurazione elettronica.

Rifacciamoci ancora al caso $(np)^2$. Per $n = 2$ rappresenta l'atomo di carbonio, la cui configurazione completa è $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$; le subshell complete $(1s)^2(2s)^2$ costituiscono il nocciolo interno a simmetria sferica, la cui struttura supponiamo indipendente dalla collocazione dei due elettroni esterni nei sei spin-orbitali np, e non ce ne occupiamo; essi concorrono, insieme al nucleo, a formare il campo centrale a

TABELLA 2.4
Costruzione dei 15 determinanti di Slater per la configurazione $(np)^2$. Nelle prime quattro colonne sono indicate le due coppie di numeri quantici m_l e m_s che caratterizzano i due spin-orbitali; nelle due colonne successive i numeri quantici M_L e M_S dei relativi determinanti di Slater. I termini spettrali si individuano dal modello vettoriale. Ad esempio, poiché non esistono stati con $M_L = 2$ ed $M_S = 1$, non si hanno termini ^3D; allora Ψ_1^0 deve essere uno dei cinque stati del termine ^1D. Ψ_2^0 non può essere che uno dei nove stati del termine ^3P, perché non si può avere un singoletto se $M_S = 1$. Rimane solo uno stato disponibile, e questo non può che corrispondere al termine ^1S, di degenerazione uno, con $M_L = 0$ ed $M_S = 0$; lo si otterrà da una opportuna combinazione lineare dei determinanti Ψ_7^0, Ψ_8^0 e Ψ_9^0

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	$M_L = m_{l1} + m_{l2}$	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	Termini spettrali	
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0	^1D	Ψ_1^0
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	1	^3P	Ψ_2^0
1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	^1D e ^3P	Ψ_3^0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	0	^1D e ^3P	Ψ_4^0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1	^3P	Ψ_5^0
1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	^3P	Ψ_6^0
1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	^1D, ^3P e ^1S	Ψ_7^0
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	^1D, ^3P e ^1S	Ψ_8^0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	^1D, ^3P e ^1S	Ψ_9^0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	^3P	Ψ_{10}^0
-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	1	^3P	Ψ_{11}^0
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	0	^1D e ^3P	Ψ_{12}^0
-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	0	^1D e ^3P	Ψ_{13}^0
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	^3P	Ψ_{14}^0
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0	^1D	Ψ_{15}^0

cui sono soggetti gli elettroni esterni. Costruiamo i 15 determinanti di Slater con due dei sei possibili spin-orbitali $|np; m_l m_s>$ rispettando il principio di Pauli; nella tabella 2.4 sono indicate le possibili assegnazioni di m_l ed m_s ai due elettroni, gli M_L ed M_S risultanti dalla loro somma algebrica, e i termini spettrali ai quali corrispondono i relativi determinanti di Slater.

Si è detto che in generale tali determinanti non sono autofunzioni di $\mathcal{L}^2$ e di $\mathcal{S}^2$. Applicando $\mathcal{L}^2$ o $\mathcal{S}^2$ a un determinante di Slater caratterizzato da una specifica coppia di numeri quantici M_L ed M_S si può verificare che si ottiene una combinazione lineare di determinanti caratterizzati *dalla stessa coppia.* Di conseguenza, se fra i 15 determinanti della configurazione $(np)^2$ uno solo corrisponde a una data coppia (M_L, M_S), allora questo non può che essere autofunzione anche di $\mathcal{L}^2$ e di $\mathcal{S}^2$. Nel caso specifico si ha che Ψ_1^0 è un autostato di $\mathcal{L}^2$ con numero quantico $L = 2$ e di $\mathcal{S}^2$ con numero quantico $S = 0$, quindi è una delle cinque funzioni degeneri del termine ^1D; lo stesso vale per Ψ_{15}^0; per fare un esempio esplicito scriviamo il determinante di Slater Ψ_1^0, mettendo in evidenza l'autofunzione del singoletto:

$$\Psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |n11\frac{1}{2};1\rangle & |n11\frac{1}{2};2\rangle \\ |n11\frac{-1}{2};1\rangle & |n11\frac{-1}{2};2\rangle \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}|n11;1\rangle\,|n11;2\rangle(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

Analogamente $\Psi_2^0, \Psi_5^0, \Psi_6^0, \Psi_{10}^0, \Psi_{11}^0$ e Ψ_{14}^0 sono autostati di $\mathcal{L}^2$ con numero quantico $L = 1$ e di $\mathcal{S}^2$ con numero quantico $S = 1$; appartengono al termine ^3P e differiscono per i numeri quantici M_L ed M_S, indicati nella tabella 2.4.

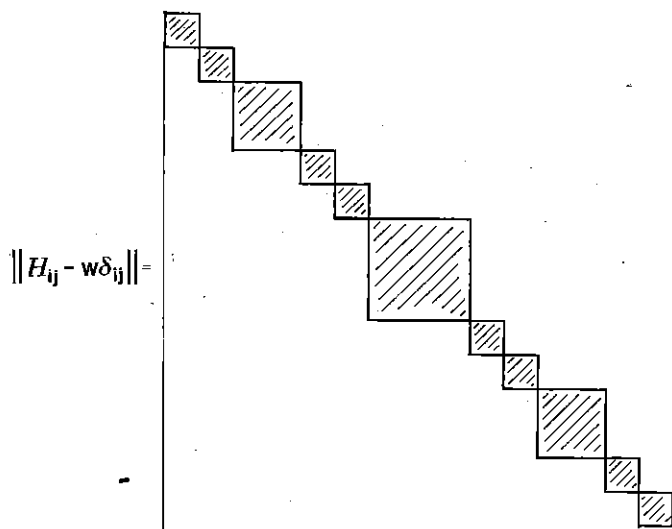
Non si può fare lo stesso discorso per lo stato del termine ^1S; questo deve essere rappresentato da determinanti con $M_L = 0$ ed $M_S = 0$, e lo si trova in una opportuna combinazione lineare delle $\Psi_7^0, \Psi_8^0, \Psi_9^0$.

L'equazione secolare dalla quale si ottengono le correzioni perturbative al prim'ordine è:

$$\| \langle \Psi_i^0\,(M_L, M_S) | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_j^0\,(M'_L, M'_S) \rangle \;-\; W'\delta_{ij} \| = 0 \qquad [2.76]$$

Sono indicati esplicitamente i numeri quantici M_L ed M_S che caratterizzano i determinanti di Slater. Il determinante dell'equazione secolare è di ordine 15 ma si semplifica tenendo conto del fatto che sono nulli gli elementi di matrice se $M_L \neq M'_L$ e/o $M_S \neq M'_S$. Con riferimento alle coppie (M_L, M_S) della tabella 2.4 si vede che il determinante si

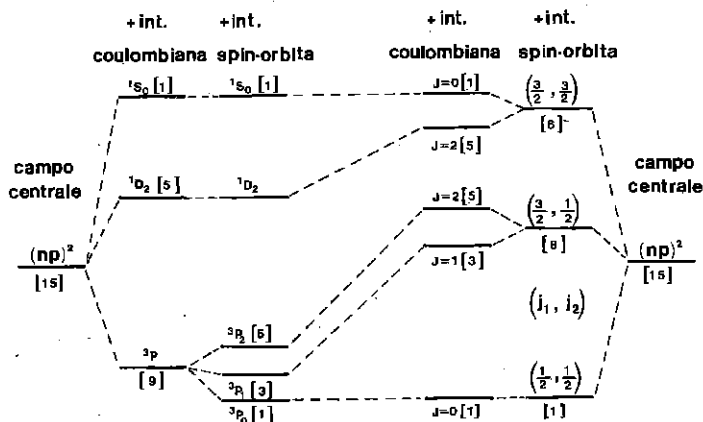
fattorizza in 8 determinanti di ordine uno, 2 determinanti di ordine due e un determinante di ordine tre (fig. 2.19).

FIGURA 2.19
Rappresentazione schematica della fattorizzazione del determinante nell'equazione secolare per la perturbazione degli stati degeneri, elencati nella tabella 2.4, che originano dalla configurazione $(np)^2$

In base a quanto si è visto le correzioni per i termini ^1D e ^3P si ottengono calcolando due soli elementi di matrice; poiché per ognuno dei due termini l'energia è degenere rispetto a M_L e a M_S, possiamo scegliere ad esempio i seguenti:

$$W'(^1D) = \langle \Psi_1^0 | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_1^0 \rangle$$
$$W'(^3P) = \langle \Psi_2^0 | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_2^0 \rangle \qquad [2.77]$$

Per la terza correzione si risolve il determinante di ordine tre che coinvolge le $\Psi_7^0, \Psi_8^0, \Psi_9^0$, alle quali corrispondono i valori $M_L = 0$ ed $M_S = 0$; due delle radici devono coincidere con le [2.77], la terza dà $W'(^1S)$. Più semplicemente, ricordando che la somma delle radici è uguale alla somma degli elementi diagonali, si ottiene:

$$W'(^1S) = \langle \Psi_7^0 | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_7^0 \rangle + \langle \Psi_8^0 | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_8^0 \rangle + \\ + \langle \Psi_9^0 | \mathcal{H}'_{coul} | \Psi_9^0 \rangle - W'(^1D) - W'(^3P) \qquad [2.78]$$

FIGURA 2.20
Struttura dei livelli della configurazione $(np)^2$ – non in scala – nelle varie approssimazioni della hamiltoniana. Alla sinistra, accoppiamento L-S, alla destra, accoppiamento j-j; le righe tratteggiate al centro corrispondono all'accoppiamento intermedio. Il grado di degenerazione è indicato in parentesi quadra

Calcolando solo cinque elementi di matrice si risolve il problema. Si ottiene, dai calcoli specifici, che il termine fondamentale è il ^3P, seguito dal ^1D, quindi dall'^1S (fig. 2.20). Si può dimostrare che l'autofunzione imperturbata del termine ^1S è $(-\Psi_7^0 + \Psi_8^0 + \Psi_9^0)/\sqrt{3}$. Il calcolo conferma quindi le regole stabilite da Hund su basi empiriche; la separazione in energia fra i tre termini invece è solo parzialmente in accordo con i dati sperimentali, ciò indica che l'approssimazione adottata alla base del calcolo perturbativo è insufficiente.

Indipendentemente dai calcoli espliciti, che richiedono la conoscenza dettagliata del potenziale centrale e la soluzione numerica degli integrali per la parte radiale, si è visto che una descrizione qualitativa di importanti proprietà degli atomi si ottiene da semplici considerazioni di simmetria.

2.9.3. La struttura fine

L'operatore $\mathcal{H}''_{rel} = \sum_i c(r_i)\boldsymbol{\mathcal{L}}_i \cdot \boldsymbol{S}_i$ commuta con $\mathcal{J}^2$ e con $\mathcal{J}_z$, ma non con $\mathcal{L}^2$, con $\mathcal{S}^2$ e con le loro componenti. Tuttavia, nell'ipotesi $\mathcal{H}''_{rel} \ll \mathcal{H}'_{coul}$, i livelli energetici della hamiltoniana completa devono essere prossimi a quelli della hamiltoniana $\mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'_{coul}$ che abbiamo

studiato. Si possono valutare gli effetti di $\mathcal{H}''_{rel}$ applicando la teoria delle perturbazioni alle autofunzioni dei singoli termini spettrali, ossia ritenere trascurabili gli elementi di matrice di $\mathcal{H}''_{rel}$ rispetto alle autofunzioni di termini differenti. Si può dimostrare che in queste condizioni si può scrivere:

$$\mathcal{H}''_{rel} = \sum_i c(r_i) \boldsymbol{\mathcal{L}}_i \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}}_i \approx C_{LS} \boldsymbol{\mathcal{L}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}} \qquad [2.79]$$

dove C_{LS} è una costante caratteristica del termine al quale la perturbazione si applica e dipende dai valori di L ed S.

Nella forma [2.79] l'operatore commuta, oltre che con $\mathcal{J}^2$ e con $\mathcal{J}_z$, anche con $\mathcal{L}^2$ e con $\mathcal{S}^2$, ma non con $\mathcal{L}_z$ e con $\mathcal{S}_z$ (cfr. [2.18]): il modulo di **L** e di **S** si conserva, ma non la direzione. Si trova allora che ciascun termine si decompone in un certo numero di livelli di energia prossima a quella del termine imperturbato (struttura fine); la degenerazione originale $(2L+1)(2S+1)$ del termine viene così in parte rimossa; ogni livello della struttura fine è caratterizzato dal numero quantico J ed è ancora $2J+1$ volte degenere. Per studiare l'effetto della perturbazione conviene partire da opportune combinazioni dei determinanti di Slater (degeneri) dei singoli termini spettrali, che siano autofunzioni di $\mathcal{J}^2$ e di $\mathcal{J}_z$. Senza costruirle esplicitamente indichiamole evidenziando i numeri quantici del termine e i numeri quantici J e M_J: $|L, S, J, M_J>$. Valgono le relazioni:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^2 \, |L, S, J, M_J\rangle &= L(L+1)\hbar^2 \, |L, S, J, M_J\rangle \\ \mathcal{S}^2 \, |L, S, J, M_J\rangle &= S(S+1)\hbar^2 \, |L, S, J, M_J\rangle \\ \mathcal{J}^2 \, |L, S, J, M_J\rangle &= J(J+1)\hbar^2 \, |L, S, J, M_J\rangle \\ \boldsymbol{\mathcal{L}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}} |L, S, J, M_J\rangle &= \frac{1}{2}(\mathcal{J}^2 - \mathcal{L}^2 - \mathcal{S}^2) \, |L, S, J, M_J\rangle = \\ &= \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\hbar^2 |L, S, J, M_J\rangle \end{aligned} \qquad [2.80]$$

Per un dato termine il numero quantico J assume tutti i valori tra $|L-S|$ ed $|L+S|$ che differiscono di un'unità. Dalla teoria delle perturbazioni si ha, per la correzione W'' dovuta all'interazione spin-orbita:

$$\begin{aligned} W''_J &= \langle L, S, J, M_J | \, C_{LS} \boldsymbol{\mathcal{L}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}} |L, S, J, M_J\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \, C_{LS} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \qquad [2.81]$$

Poiché tutti gli stati di uno stesso multipletto hanno gli stessi valori di L e di S, la separazione fra due livelli successivi della struttura fine è:

$$\Delta E = W''_J - W''_{J-1} = \hbar^2 C_{LS} J \tag{2.82}$$

Questa relazione, chiamata *regola di Landé*, è ben verificata negli atomi ai quali è applicabile l'approssimazione di Russell-Saunders.

La costante C_{LS} può essere positiva o negativa; nel primo caso il livello più basso della struttura fine è quello col minimo valore di J (ossia $|L-S|$) e il multipletto si dice *normale*; nell'altro caso il multipletto si dice inverso. Nel caso del carbonio il tripletto ^3P è normale.

Per individuare i livelli di struttura fine si aggiunge alla notazione del termine spettrale l'indice che specifica il valore di J: $^{2S+1}L_J$; per il tripletto del carbonio si ha $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$. Nella figura 2.20, per esemplificare e per riassumere, mostriamo, nella parte sinistra, la separazione dei livelli della configurazione $(np)^2$ nelle varie approssimazioni della hamiltoniana e i relativi gradi di degenerazione. Col solo campo centrale si ha un solo livello e la configurazione ha degenerazione $g = 15$; la perturbazione coulombiana separa tre livelli, per i termini spettrali caratterizzati da coppie diverse (L, S). L'ulteriore perturbazione di spin-orbita dà la struttura fine, dove ogni livello è ulteriormente caratterizzato dall'autovalore J. Nel carbonio, ad esempio, le separazioni in energia sono: $^3P_1 - {}^3P_0 = 1,9$ meV; $^3P_2 - {}^3P_0 = 5,16$ meV, $^1D - {}^3P = 1,22$ eV; $^1S - {}^3P = 2,48$ eV.

Effetto del campo magnetico. Rimane la degenerazione $2J+1$ rispetto ai possibili valori di J_z, che può essere rimossa applicando un campo magnetico esterno $\mathbf{H}$; supponiamo sia orientato come l'asse $z(|\mathbf{H}| = H_z)$. Il momento magnetico totale $\boldsymbol{\mu}_J$ dell'atomo interagisce con $\mathbf{H}$ con un'energia $E_{magn} = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{H}$; notiamo che $\boldsymbol{\mu}_J$ non è allineato con $\mathbf{J}$, a causa dei differenti valori del fattore g del momento magnetico orbitale e di spin (cfr. [2.13]); $\boldsymbol{\mu}_J$ precede intorno a $\mathbf{J}$. Ricordando le relazioni fra il momento magnetico e i momenti angolari orbitale e di spin si ha:

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}); \quad E_{magn} = \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)\, H_z$$

L'operatore corrispondente $\mathcal{H}'''_{magn}$ non commuta con $\mathcal{J}^2$ ma solo con $\mathcal{J}_z$ e il livelli energetici dipendono dagli autovalori M_J; $\mathbf{J}$ precede intorno ad $\mathbf{H}$.

Se l'interazione magnetica è piccola rispetto all'interazione spin-orbita (campo debole) la correzione sui livelli energetici si calcola perturbativamente dall'elemento di matrice:

$$\langle LSJM_J|\mathcal{H}'''_{magn}|LSJM_J\rangle = g_J\mu_B M_J H_z$$
$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

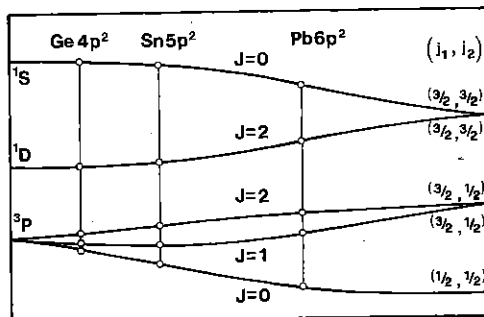
g_J è noto come il *fattore di Landé* (Alfred Landé, 1888-1975). A questa separazione fra i livelli con M_J diverso è dovuto l'effetto osservato nel 1896 negli spettri atomici da Peter Zeeman (1865 - 1943).

Se il campo magnetico esterno è abbastanza intenso da generare una separazione fra i livelli maggiore della separazione di struttura fine, **L** ed **S** precedono separatamente e indipendentemente intorno ad **H** e il momento angolare totale perde di significato; questo effetto è detto di Paschen-Back (1912).

2.9.4. Accoppiamento *j*-*j*

Quando $\mathcal{H}'_{coul}$ è confrontabile con $\mathcal{H}''_{rel}$ l'accoppiamento L-S non è soddisfacente. Se $\mathcal{H}'_{coul} \ll \mathcal{H}''_{rel}$ si può sviluppare una teoria degli stati di multipletto trascurando inizialmente l'interazione coulombiana residua. Gli $\mathcal{L}_{zi}$ ed $\mathcal{S}_{zi}$ dei singoli elettroni non commutano con $\mathcal{H}''_{rel}$, e neanche $\mathcal{L}^2$ ed $\mathcal{S}^2$; gli spin-orbitali di partenza sono caratterizzati dagli autovalori j e m_j per ognuno degli elettroni (cfr. [2.75]), e non è più possibile assegnare i valori L ed S. I livelli energetici dei nuovi termini spettrali, che si ricavano considerando $\mathcal{H}''_{rel}$ come operatore di perturbazione trascurando $\mathcal{H}'_{coul}$, dipendono dai valori j di ognuno degli elettroni; i termini spettrali non sono più indicati con la notazione ^{2S+1}L, ma con la notazione $(j_1, j_2, ..., j_n)$. Questa approssimazione si chiama j-j. Introducendo la perturbazione coulombiana si risolve in parte la degenerazione dei termini j-j, che danno una struttura fine dove ogni livello dipende da J.

Non trattiamo esplicitamente questo tipo di accoppiamento, che non compare mai allo stato puro; esso non è soddisfacente ma è migliore di quello di Russell-Saunders negli atomi pesanti; ci limitiamo a illustrare i risultati qualitativamente nella parte a destra della figura 2.20. Il raccordo fra i due casi estremi corrisponde alle situazioni di accoppiamento intermedio; nella figura 2.21 sono mostrate le posizioni relative dei termini degli elementi del gruppo IV; è evidente che, passando dal carbonio e dal silicio ad atomi via via più pesanti, la struttura del tripletto P si perde e, attraverso situazioni di accoppiamento intermedio, si passa, col piombo, a un caso che è meglio descritto dall'accoppiamento j-j.

FIGURA 2.21
Posizione relativa dei livelli del multipletto per la configurazione $(np)^2$ per germanio, stagno e piombo (gruppo IV). La struttura fine tipica degli accoppiamenti L-S e j-j si perde e prevale l'accoppiamento intermedio

2.10
Regole di selezione per le transizioni ottiche

Fra i due stati corrispondenti a livelli d'energia E_i ed E_f si può avere una transizione ottica con assorbimento o emissione di un fotone di frequenza $\nu = |E_i - E_f|/h$. La teoria semiclassica delle perturbazioni dipendenti dal tempo mostra che in approssimazione di dipolo elettrico la probabilità di transizione è proporzionale al quadrato dell'elemento di matrice dell'operatore momento di dipolo $e\mathbf{r}$ tra le autofunzioni dello stato iniziale e dello stato finale (*Appendice C*); queste transizioni sono dovute all'interazione con il campo elettrico oscillante della radiazione elettromagnetica. Ciò conferma quanto si è trovato nel par. 1.10.7 da considerazioni statistiche di bilancio dettagliato. Quando l'elemento di matrice è grande la radiazione è fortemente assorbita, la vita media τ dello stato eccitato è breve e la semilarghezza Γ della riga, in accordo col principio di Heisenberg ($\Gamma \sim h/\tau$) è grande (relativamente); valori tipici di Γ (larghezza naturale) sono dell'ordine dei millesimi di cm^{-1}, ben al di sotto dell'allargamento Doppler ($1\ \text{cm}^{-1} = 0,12$ m eV).

Quando l'elemento di matrice è nullo la transizione fra i due stati è detta *proibita* nell'approssimazione di dipolo elettrico; su questo si basano le regole di selezione più volte incontrate e che qui riassumiamo.
1. Se le autofunzioni hanno la stessa parità rispetto all'inversione delle coordinate l'elemento di matrice è identicamente nullo perché l'operatore è una funzione dispari rispetto all'inversione e la funzione integran-

da $(\Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_f)$ risulta dispari. Questa regola di selezione, detta regola di Laporte, è generale perché dipende dalle proprietà di simmetria dell'atomo e non dall'approssimazione adottata per costruire le autofunzioni.
2. Il momento angolare totale è una quantità che si conserva, indipendentemente dallo schema adottato. Per il corrispondente numero quantico J valgono le regole:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{2.83}$$

e inoltre è proibita la transizione $J_i = 0 \to J_f = 0$. Quando $\Delta J = \pm 1$ la polarizzazione del fotone è circolare, nell'altro caso è lineare.

Le altre regole di selezione sono meno rigide, nel senso che dipendono dalla validità delle approssimazioni adottate.
3. Nell'accoppiamento L-S valgono inoltre le regole:

$$\begin{gathered}\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad (\Delta l_i = \pm 1 \text{ per un singolo elettrone}) \\ (L_i = 0 \to L_f = 0 \ \text{ è proibita})\end{gathered} \tag{2.84}$$

Nel caso di un atomo con due soli elettroni in sub-shell aperte si può capire la regola $\Delta S = 0$; essa deriva dal fatto che, trascurando l'interazione spin-orbita, le autofunzioni sono fattorizzabili in una funzione che dipende dalle sole coordinate spaziali per una funzione che dipende dalle sole coordinate di spin; le funzioni di spin di stati con spin diverso sono ortogonali, quindi è nullo l'elemento di matrice fra stati di diversa molteplicità (par. 2.5.1). La transizione tra stati di molteplicità diversa è quasi rigorosamente proibita negli atomi leggeri; ad esempio non si osservano transizioni dallo stato $^3P_1$ dell'ortoelio allo stato fondamentale $^1S_0$, così che la vita media del $^3P_1$ è molto lunga (stato metastabile). Gli stati atomici eccitati con vita media lunga, ossia con bassa probabilità di transizione, si chiamano *metastabili*. Gli atomi in stati metastabili in genere perdono la loro energia in processi non radiativi, attraverso urti anelastici con altri atomi e molecole e con le pareti del recipiente. Se il sistema è costituito da un'atmosfera rarefatta ed estesa gli urti sono rari e si osserva l'emissione delle righe proibite. Molte righe di emissione dalle aurore boreali, dalla corona solare e dalle nebulose galattiche originano da transizioni da stati metastabili.

Invece è possibile la transizione tra stati di molteplicità diversa negli atomi pesanti, per i quali l'accoppiamento L-S è meno accurato; nel mercurio ad esempio si osserva una transizione $^1S_0 \to {}^3P_1$ abbastanza intensa con $\lambda = 2.536,5$ Å. La regola di selezione $\Delta L = 0$ implica che l_i cambi simultaneamente per due elettroni, quindi indica una transizione di bassa probabilità, tranne che negli atomi pesanti.

4. Come si è visto nel par. 2.9.3, in presenza di un campo magnetico esterno l'energia dipende anche da M_J. L'effetto Zeeman che si osserva nelle transizioni ottiche, e che è dovuto alla separazione di un livello con dato J in $2J+1$ sottolivelli con M_J che va da $-J$ a $+J$, soddisfa alle regole di selezione:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \tag{2.85}$$

La riga emessa nella transizione $\Delta M_J = 0$ è polarizzata linearmente lungo la direzione del campo magnetico; le altre due righe sono polarizzate circolarmente nel piano perpendicolare alla direzione del campo magnetico. Lo studio dell'effetto Zeeman fornisce informazioni importanti per la conoscenza degli stati atomici.

Se l'elemento di matrice di dipolo elettrico è nullo si devono considerare i termini successivi dello sviluppo perturbativo; si trova che transizioni con $\Delta L = 0$, vietate in approssimazione di momento di dipolo elettrico, sono permesse, ma con probabilità 10^{-4}, 10^{-6} volte inferiori, in approssimazione di momento di dipolo magnetico, purché $\Delta M_J = 0, \pm 1$; queste sono dovute all'interazione con il campo magnetico oscillante della radiazione elettromagnetica. Anche l'elemento di matrice con il momento di quadrupolo elettrico come operatore consente transizioni di bassa probabilità fra stati con la stessa parità ($\Delta L = 0, \pm 2$). Si sono osservate per la prima volta da atomi di ossigeno nello spazio transizioni ${}^1S - {}^1D$ con $\lambda = 5.577$ Å; lo stato ${}^1S$ è metastabile, con vita media di mezzo secondo, lo stato ${}^1D$ ha addirittura una vita media di 100 secondi.

Le regole di selezione possono essere in parte interpretate con il modello vettoriale, imponendo la conservazione del momento angolare dell'atomo negli stati iniziale e finale e del momento angolare (spin) del fotone emesso o assorbito; in particolare è chiaro che se $J_i = J_f = 0$ la transizione è impossibile perché lo spin del fotone è diverso da zero e non ha la componente nulla.

2.11
Proprietà magnetiche degli atomi

Diamagnetismo. Atomi, ioni e molecole che non hanno un momento magnetico intrinseco rispondono a un campo magnetico esterno manifestando un momento indotto che si può pensare dovuto dalla precessione degli elettroni atomici o molecolari, generata dalle leggi di induzione. Questo momento è relativamente piccolo, indipendente dalla

temperatura e si oppone al campo applicato, così che la suscettività magnetica è negativa (*diamagnetismo*): $\chi = M/H$, dove M è la magnetizzazione, ossia il momento magnetico per unità di volume (cfr. parr. 3.11.1 e 3.11.2). Un caso estremo di comportamento diamagnetico è l'effetto Meissner nei superconduttori, ossia l'esistenza, al di sotto della temperatura critica, di un momento magnetico indotto che cancella completamente l'induzione magnetica all'interno del superconduttore. L'effetto Meissner tuttavia è più complesso e non è riconducibile al semplice diamagnetismo (par. 3.12). Riportiamo alcuni valori sperimentali per i gas rari in unità di 10^{-6} cm^3/mole: χ (He) $= -1,9$; χ(Ne) $= -7,2$; χ(Ar) $= -19,4$; χ(Kr) $= -28$; χ(Xe) $= -43$.

Paramagnetismo. L'idea di assimilare le molecole a un piccolo magnete capace di orientarsi in un campo magnetico esterno risale a Wilhelm Eduard Weber (1804-1891). Consideriamo atomi (o ioni) con un momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ permanente, dovuto, nell'approssimazione L-S, alla somma del momento magnetico orbitale e di quello di spin e associato – ma non allineato – al momento angolare totale **J** (par. 2.9.3). Vediamo ad esempio cosa ci si aspetta per gli stati fondamentali di atomi o ioni in cui viene gradualmente riempita una sub-shell d, usando il modello vettoriale e tenendo conto delle regole di Hund. Per ottenere la massima molteplicità (prima regola) si assegna agli elettroni che via via si aggiungono lo stesso m_s, compatibilmente con il principio di esclusione; nella tabella 2.5 ai due possibili valori di m_s corrispondono frecce di verso opposto; il valore di $|M_S|$ che si ottiene corrisponde al valore massimo di S per quella data configurazione ed è indicato nella colonna corrispondente. Per ottenere il valore massimo di L compatibile con la prima regola assegnamo i valori di m_l partendo dai massimi compatibili col principio di Pauli; il valore di M_L che così si ottiene corrisponde al valore massimo di L per quella data configurazione ed è indicato nella colonna corrispondente (seconda regola). Il valore di J per lo stato fondamentale si ottiene dalla terza regola di Hund, finora non enunciata esplicitamente: $J = |L - S|$ se la subshell d contiene un numero di elettroni minore o uguale a $2l + 1 = 5$ (**S** antiparallelo ad **L**); $J = |L + S|$ negli altri casi (**S** parallelo ad **L**). L'ultima colonna dà la notazione spettroscopica del termine fondamentale. Questo criterio di riempimento porta a una descrizione corretta delle proprietà magnetiche degli ioni bivalenti degli elementi di transizione (cfr. tab. 2.3). Si è visto che, in presenza di un campo magnetico esterno uniforme **H**, l'energia di interazione magnetica

TABELLA 2.5
Termini spettrali dello stato fondamentale nel caso di una sub-shell d contenente un numero di elettroni da uno a dieci, in accordo con le regole di Hund. Nella seconda metà della tabella l'orientazione relativa di **L** e di **S** è invertita, per la terza regola di Hund

m_l / configurazione	2	1	0	−1	−2	S	L	J	termine spettrale
nd	↓					1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$
nd^2	↓	↓				1	3	2	$^3F_2$
nd^3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$
nd^4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	$^5D_0$
nd^5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
nd^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$^5D_4$
nd^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2	$^4F_{9/2}$
nd^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4	$^3F_4$
nd^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2	$^2D_{5/2}$
nd^{10}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	$^1S_0$

$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ provoca la separazione di un livello energetico caratterizzato dal numero quantico J in $2J+1$ sottolivelli Zeeman (campo debole), in relazione ai possibili valori di M_J nella direzione di $|\mathbf{H}| = H_z$.

Se consideriamo un gas ideale di N atomi per unità di volume, alla temperatura T, e trascuriamo gli effetti quantistici dovuti all'identità e alla indistinguibilità degli atomi, i $2J+1$ sottolivelli saranno statisticamente occupati da un numero medio di atomi, in accordo con la distribuzione di Boltzmann; ne risulta una magnetizzazione media del sistema (paramagnetismo), che dipende da **H** e da T.

Sistema classico. Paul Langevin (1872-1946) per primo, all'inizio del secolo (1911), applicò i concetti della meccanica statistica classica al calcolo della magnetizzazione di un gas. A quel tempo non era nota la quantizzazione spaziale del momento angolare, così Langevin assunse che $\boldsymbol{\mu}$ potesse assumere con continuità tutte le orientazioni rispetto ad **H**; l'energia di interazione dipende allora dall'angolo θ fra $\boldsymbol{\mu}$ ed

$\mathbf{H}$: $\epsilon(\theta) = -\mu H \cos\theta$. Il momento magnetico medio $\overline{\mu}$ per particella si ottiene calcolando il valor medio di $\mu\cos\theta$, proiezione di $\boldsymbol{\mu}$ su $\mathbf{H}$ (cfr. cap. 1):

$$\begin{aligned}
\overline{\mu} &= \frac{\int \mu \cos\theta \exp[-\beta\epsilon(\theta)]d\Omega}{\int \exp[-\beta\epsilon(\theta)]d\Omega} = \\
&= \mu \frac{\int_0^\pi \cos\theta \sin\theta \exp(\beta\mu H \cos\theta)d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \exp(\beta\mu H\cos\theta)d\theta} = \\
&= \mu \frac{\int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \\
&= \mu \frac{d}{da} \ln \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = \mu\Big(\frac{d}{da}\ln(e^a - e^{-a}) - \frac{d}{da}\ln a\Big) = \\
&= \mu\Big[\coth\frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}\Big] \equiv \mu L\Big(\frac{\mu H}{kT}\Big), \quad \Big(\beta = \frac{1}{kT}\Big)
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Nei passaggi intermedi si è posto $x \equiv \cos\theta$ ed $a \equiv \mu H/kT$. L'espressione in parentesi quadra, indicata con L, è la funzione di Langevin; se $\mu H \ll kT$, L può essere sviluppato in serie di potenze di $\mu H/kT$, e si ottiene, per la magnetizzazione del gas (momento magnetico per unità di volume) e per la suscettività paramagnetica:

$$M = N\overline{\mu} = N\frac{\mu^2}{3kT}H; \quad \chi(T) = N\frac{\mu^2}{3kT} \quad \text{(legge di Curie)} \tag{2.87}$$

La dipendenza dalla temperatura è in ottimo accordo con i dati sperimentali. Questa legge era stata scoperta quasi vent'anni prima da Pierre Curie (1859-1891) attraverso misure di magnetizzazione dell'ossigeno in un intervallo di temperatura di 500 gradi.

Lo stesso tipo di trattazione si applica al calcolo del momento elettrico di un gas di molecole polari; in questo caso la trattazione è corretta, perché l'orientazione spaziale di una molecola non è quantizzata. Nel caso dell'orientazione del momento magnetico va modificata per la quantizzazione spaziale del momento angolare.

Sistema quantistico. L'energia di interazione magnetica è, nell'approssimazione L-S:

$$\epsilon(M_J) = \mu_z H = g\mu_B M_J H \quad (M_J = -J, -J+1, ..., +J) \tag{2.88}$$

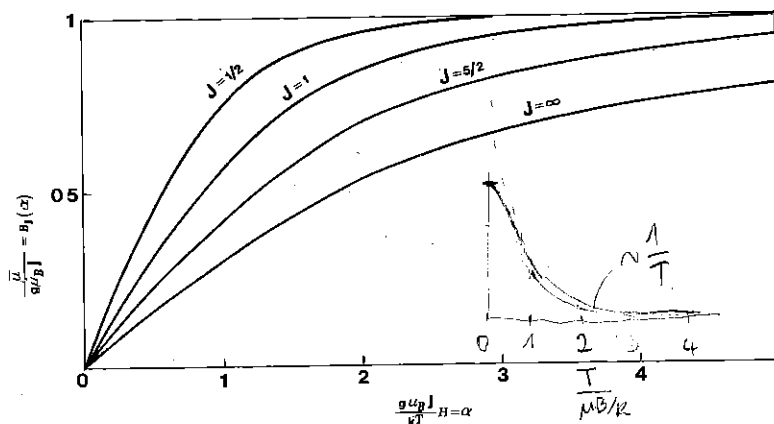
dove g è il fattore di Landé (par. 2.9.3). La funzione di partizione per particella si scrive, ponendo $\beta g\mu_B H \equiv a$:

$$z = \sum_{M_J=-J}^{+J} e^{\beta g\mu_B H M_J} \equiv \sum_{M_J=-J}^{+J} e^{aM_J} = e^{-aJ} \sum_{M_J=0}^{2J} e^{aM_J} = \tag{2.89}$$
$$= e^{-aJ} \frac{e^{(2J+1)a} - 1}{e^a - 1} = \frac{\sinh[a(J+\frac{1}{2})]}{\sinh \frac{a}{2}}$$

Il momento magnetico medio si ottiene derivando l'energia libera rispetto ad H, o sommando i valori possibili per la probabilità che vengano assunti:

$$\overline{\mu} = -\frac{\partial f}{\partial H} = kT\frac{\partial \ln z}{\partial H} = kT\frac{\partial}{\partial H} \ln\left\{\frac{\sinh[(J+\frac{1}{2})\beta g\mu_B H]}{\sinh(\beta g\mu_B H/2)}\right\} = \tag{2.90}$$
$$= g\mu_B J \left\{\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2}a\right) - \frac{1}{2J}\coth\frac{a}{2}\right\} \equiv$$
$$\equiv g\mu_B J B_J(a)$$

L'ultimo passaggio definisce la funzione di Brillouin $B_J(a)$; moltiplicando per N si ha la magnetizzazione per unità di volume.

FIGURA 2.22
Dipendenza del momento magnetico medio da H/T per diversi valori di J. Al limite per $J \to \infty$ la funzione di Brillouin tende alla funzione di Langevin

La dipendenza di $\overline{\mu}/J$ da H/T è illustrata nella figura 2.22 per diversi valori di J; si vede che per $\mu H \ll kT$ la dipendenza è lineare, in

accordo con la legge di Curie; quando $\mu H \gg kT$, ossia alle basse temperature e agli alti campi magnetici, la magnetizzazione tende al suo valore di saturazione, che corrisponde ad avere tutti i momenti magnetici orientati parallelamente al campo o, più precisamente, con la componente massima di μ_z.

Se $J \to \infty$, mantenendosi costante il momento magnetico delle particelle ($g\mu_B J \to \mu$), si può verificare che la funzione di Brillouin tende alla funzione di Langevin; ciò rispecchia il fatto che la spaziatura fra i livelli Zeeman tende a zero e che il dipolo magnetico tende a orientarsi nello spazio in modo continuo.

Questa trattazione vale per un insieme di atomi, ioni o molecole non interagenti, ma anche per un insieme di nuclei di spin e momento magnetico non nulli (paramagnetismo nucleare).

Risonanza magnetica. Fra i sottolivelli Zeeman, elettronici o nucleari, si possono avere transizioni indotte dalla radiazione elettromagnetica, purché la popolazione dei sottolivelli sia significativamente differente; la regola di selezione è $\Delta M_J = \pm 1$ per le transizioni di dipolo magnetico. Il fenomeno è noto come risonanza magnetica: *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) o *Electron Spin Resonance* (ESR) nel caso di elettroni, *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) nel caso di nuclei. Poiché il momento magnetico nucleare è di circa 10^3 volte inferiore a quello elettronico, a parità di campo magnetico la frequenza di risonanza nucleare è circa mille volte inferiore. Per $H = 5.000$ gauss, per elettroni si ha risonanza nel range delle microonde ($\nu \sim 10$ GHz), per i protoni nel range delle radioonde ($\nu \sim 20$ MHz). L'intensità di assorbimento è proporzionale alla differenza di popolazione fra i sottolivelli, oltre che, naturalmente, al numero delle particelle paramagnetiche nel campione studiato. Il primo fattore viene esaltato giocando sul parametro $\mu_B H/kT$, quindi aumentando il campo e riducendo la temperatura; a parità di queste condizioni, a causa del basso valore di μ_B nucleare, la differenza di popolazione è molto inferiore nel paramagnetismo nucleare rispetto a quello elettronico; ciò è in genere compensato dal fatto che il numero di nuclei paramagnetici in un campione è molto maggiore del numero di centri (ioni) con paramagnetismo elettronico. Si può verificare, nel caso di spin 1/2, che la differenza percentuale di popolazione fra i sottolivelli Zeeman è:

$$\frac{N_- - N_+}{N} \approx \frac{g\mu_B H}{kT}$$

A temperatura ambiente, per campi di $1,5 \cdot 10^4$ gauss, per un sistema di protoni si ha $(N_- - N_+)/N \approx 2,6 \cdot 10^{-6}$, mentre per un sistema

di elettroni la differenza percentuale è circa mille volte maggiore (par. 1.7.3).

Esperienze di risonanza magnetica sono importanti nello studio dei solidi, dei liquidi e delle molecole organiche.

Smagnetizzazione adiabatica. Consideriamo un sistema paramagnetico, per esempio un solido nel quale siano dispersi ioni magnetici. In un processo di magnetizzazione isotermico l'entropia del sistema dei momenti magnetici diminuisce (fig. 1.4b); in altre parole, poiché l'entropia dà una misura del disordine, quando si aumenta il campo magnetico (a temperatura costante) si accresce l'ordine nell'orientazione dei momenti magnetici. Il lavoro fatto durante il processo di magnetizzazione diminuisce l'entropia del sistema dei momenti magnetici e trasferisce calore agli altri gradi di libertà (vibrazionali, rotazionali); in condizioni adiabatiche il campione tende a scaldarsi, ma se il processo è isotermico una quantità di calore equivalente è ceduta a un termostato.

Il processo inverso, detto raffreddamento per smagnetizzazione adiabatica, è importante come tecnica della fisica delle basse temperature (Debye, 1926). Quando si toglie il campo magnetico, il sistema di momenti magnetici tende a disordinarsi e l'entropia tende a crescere; se il processo è adiabatico, l'entropia può essere introdotta nel sistema di spin soltanto a spese dell'energia degli altri gradi di libertà del sistema (vibrazioni reticolari), di conseguenza la temperatura del campione si abbassa; notiamo che alle basse temperature l'entropia associata alle vibrazioni reticolari è molto piccola.

Con un sale paramagnetico tipico, partendo da una temperatura di 1,2 K e usando un campo di 14.000 gauss, si raggiunge facilmente una temperatura di qualche centesimo di grado.

2.12
Introduzione alle proprietà delle molecole

Dal punto di vista chimico una molecola è una struttura formata da due o più atomi legati da forze di natura elettrica. In realtà gli atomi perdono la loro individualità quando sono legati a formare la molecola, nel senso che non sono più riconoscibili le proprietà fisiche connesse con il comportamento degli elettroni esterni: spettri ottici, potenziali di ionizzazione, paramagnetismo ecc.; solo le proprietà dovute agli elettroni delle shell interne (spettri X e Auger) sono riconoscibili, sebbene leggermente modificate. È dunque più corretto considerare una molecola

come un sistema costituito da due o più nuclei e da un numero di elettroni uguale alla somma degli Z dei nuclei (molecola neutra); questo è il punto di partenza per l'applicazione della meccanica quantistica e per l'interpretazione delle proprietà delle molecole. Tranne che nelle molecole biologiche e polimeriche il numero dei nuclei costituenti è relativamente piccolo.

Molti tipi di molecole (H_2, O_2, N_2, H_2O, NH_3, CH_4 ecc.) esistono allo stato gassoso e possono essere studiate agevolmente; in molti altri casi, quando l'energia di legame è piccola e la molecola si dissocia a temperature relativamente basse, si ricorre a molecole in soluzione; in tali casi le proprietà della molecola isolata sono in qualche misura alterate dall'interazione col solvente.

La massa è praticamente identica alla somma delle masse degli atomi che formano la molecola. Le dimensioni sono dell'ordine di 1-10 Å.

Di importanza essenziale nello studio delle molecole è la determinazione della struttura spaziale, ossia delle posizioni relative (distanze ed angoli) degli atomi o, più precisamente, dei nuclei atomici nelle loro posizioni medie di equilibrio. Questa si ottiene principalmente da esperienze di diffrazione di raggi X, di elettroni o di neutroni; anche misure di spettroscopia ottica, di risonanza magnetica nucleare e di effetto Mössbauer danno informazioni sulla struttura spaziale. Le distanze internucleari sono dell'ordine di 1-2 Å; molte molecole hanno forme spaziali semplici, analizzabili in termini di gruppi di simmetria puntuali: il metano e il tetracloruro di carbonio hanno forma tetraedrica, l'ammoniaca ha la forma di una piramide regolare, l'anidride carbonica è una molecola lineare, e così via. Dalla diffrazione X o elettronica si ricava anche che la distribuzione spaziale delle shell interne degli atomi si conserva pressoché immutata; per questo quando si parla dei nuclei nella molecola spesso si intende l'insieme dei nuclei con le loro shell atomiche interne, quindi, dal punto di vista dell'interazione elettrostatica con gli elettroni esterni, dei nuclei parzialmente schermati (noccioli ionici). La struttura spaziale, che è il punto di partenza per le interpretazioni delle altre proprietà, in linea di principio può essere ricavata anche da calcoli teorici, cercando la configurazione più stabile (energia minima), ma questa strada è percorribile solo per le molecole semplici; il procedimento reale è quello di dare per nota la struttura; il maggiore o minore accordo dei risultati teorici con i dati sperimentali costituisce uno dei banchi di prova della correttezza e dei limiti dello schema adottato.

Sottoposte a un campo elettrico esterno tutte le molecole, come gli atomi, si polarizzano (par. 2.1.2). Molte molecole presentano un

momento di dipolo elettrico permanente, e allora si ha anche una polarizzazione che dipende fortemente dalla temperatura, in accordo con la legge [2.87] ricavata nel par. 2.11 per il caso analogo del paramagnetismo. Dalla misura della polarizzazione elettrica in funzione di T si risale al momento dipolare.

Uno dei parametri che caratterizza una molecola è l'energia di legame, ossia l'energia necessaria per separare gli atomi (calore di dissociazione); essa è determinata con metodi termochimici e, in alcuni casi, con metodi spettroscopici. Ha un significato univoco per le molecole biatomiche, che si dissociano in due atomi; le molecole poliatomiche, e in particolare quelle organiche, possono avere modi di dissociazione diversi. Le energie necessarie per dissociare una molecola stabile in frammenti più piccoli cadono nell'intervallo 1-5 eV.

Storicamente i chimici, interpretando la molecola come costituita da atomi o da ioni interagenti, hanno classificato i legami molecolari in ionico (eteropolare), covalente (omopolare) e legame di idrogeno, individuando i tipi corrispondenti di forze interatomiche. Questa classificazione è schematica e riduttiva, ma è utile come criterio guida. Coll'avvento della meccanica quantistica ben presto fu chiaro che le forze interatomiche hanno tutte la stessa natura elettromagnetica e sono interpretabili assumendo che gli elettroni esterni (di valenza) degli atomi perdano memoria della loro origine per diventare elettroni di tutta la molecola, interagenti fra di loro e con i noccioli ionici.

2.12.1. Spettroscopia molecolare

Dal punto di vista sperimentale le proprietà fisiche delle molecole sono studiate in parte con gli stessi metodi della fisica atomica; la fenomenologia però è più ricca, e rispecchia la maggior complessità del sistema molecola. La spettroscopia è ancora lo strumento principe; gli spettri molecolari coprono un intervallo molto ampio, dalle microonde, attraverso l'infrarosso e il visibile, fino all'ultravioletto (non considerando gli spettri X, che mantengono sostanzialmente le caratteristiche degli spettri X atomici corrispondenti). Nel visibile e in prossimità del visibile gli spettri appaiono continui (bande), ma se la risoluzione strumentale è buona ogni banda si risolve in numerose righe ($\approx 10^2$) di frequenza molto vicina. Nell'infrarosso e nella zona delle microonde gli spettri sono meno congestionati e più facili da analizzare; essi sono osservati nel caso di molecole che presentano momento di dipolo elettrico ma sono presenti, con intensità estremamente più debole, anche in molecole non polari.

L'interpretazione parte ancora dal fatto che una riga di frequenza ν corrisponde alla transizione fra due livelli di energia spaziati di una quantità uguale all'energia $h\nu$ del fotone corrispondente; la ricchezza degli spettri rivela dunque la complessità dei livelli energetici molecolari. Le caratteristiche essenziali degli spettri molecolari sono presenti nelle molecole biatomiche, alle quali può limitarsi buona parte di una trattazione introduttiva; molte delle proprietà delle molecole poliatomiche sono interpretate estendendo i concetti sviluppati nello studio delle molecole biatomiche.

La spettroscopia molecolare si è molto sviluppata negli ultimi decenni grazie alla possibilità di usare, come sorgenti di radiazione, laser modulabili con righe di emissione molto strette; in particolare risultati importanti sono stati ottenuti studiando la luminescenza indotta da eccitazione con radiazione laser; grazie alla grande sensibilità si possono misurare spettri di fluorescenza in gas di densità inferiore a 10^4 molecole per centimetro cubo (in condizioni normali un cm^3 contiene $\approx 10^{19}$ molecole). Progressi rilevanti sono stati fatti anche grazie all'avvento della *spettroscopia di Fourier*, che consente una risoluzione spettrale superiore a quella degli spettrometri a reticolo e una maggiore sensibilità. Il concetto alla base di questo metodo di analisi degli spettri risale a Michelson, che osservò che il segnale di uscita di un interferometro, in funzione della posizione di uno degli specchi, è la trasformata di Fourier dello spettro della sorgente, in funzione della frequenza; l'intensità, misurata da un rivelatore appropriato, viene digitalizzata seguendo il movimento dello specchio, quindi inviata a un calcolatore. Il calcolo della trasformata di Fourier è stato reso agevole dalla disponibilità di calcolatori rapidi e poco costosi, asserviti allo strumento.

Oltre alla spettroscopia in assorbimento e in emissione, alla misura delle intensità e delle vite medie di fluorescenza, nello studio delle molecole è importante la *spettroscopia Raman*, basata sulla diffusione anelastica della radiazione incidente. Nella diffusione ordinaria, elastica (scattering Rayleigh), la radiazione incidente, la cui frequenza è scelta in modo da non coincidere con una delle frequenze di risonanza, viene parzialmente diffusa a frequenza invariata; l'intensità dipende dall'angolo e il fenomeno è ben interpretato nel quadro dell'elettromagnetismo classico. Nel 1928 Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), analizzando la luce diffusa da certe sostanze illuminate con luce monocromatica, osservò anche la presenza di una debole radiazione di frequenza diversa da quella incidente $\nu_i' = \nu \pm \Delta\nu_i$ (effetto Raman). L'intensità delle righe Raman è da tre a dieci ordini di grandezza in-

feriore a quella della diffusione Rayleigh e, poiché $\Delta\nu$ è relativamente piccolo, è opportuno disporre di sorgenti intense e monocromatiche per analizzarle; per questo anche lo studio dell'effetto Raman si è sviluppato soprattutto coll'avvento del laser. Le migliori risoluzioni oggi ottenibili sono dell'ordine di 10^{-4} eV (≈ 1 cm^{-1} in numeri d'onda). L'effetto Raman è osservabile anche in molecole che non hanno momento di dipolo elettrico, e anche in questo sta l'importanza della spettroscopia Raman per lo studio delle molecole.

Le variazioni della frequenza $\Delta\nu_i$ non dipendono dalla frequenza di eccitazione ma sono caratteristiche della molecola studiata; è evidente, semplicemente in base al principio di conservazione dell'energia, che $h\Delta\nu_i$ corrisponde alla differenza fra due livelli di energia della molecola: se $\Delta\nu_i$ è negativo il fotone incidente ha ceduto energia alla molecola nell'urto anelastico (shift di Stokes), se è positivo, ha sottratto energia (shift anti-Stokes).

2.12.2. Schema interpretativo

L'interpretazione della natura del legame chimico e, più in generale, delle proprietà delle molecole, costituisce uno dei grandi successi della meccanica quantistica. Il problema fu affrontato da diversi fisici già alla fine degli anni Venti.

I dati empirici della spettroscopia molecolare suggeriscono il modello nel quale si inquadra il complesso schema dei livelli energetici: l'energia di una molecola consiste in tre contributi principali: energia elettronica, vibrazionale e rotazionale. Compito della meccanica quantistica è dimostrare che questo schema è corretto, indicare come si calcolano autofunzioni e autovalori e come sulla base di questi risultati si interpretino i complessi dati spettroscopici e le altre proprietà molecolari, in primo luogo l'energia di legame.

La possibilità di operare questa separazione nell'energia non è a priori evidente e richiede una giustificazione. La struttura molecolare è complessa; gli N nuclei e gli n elettroni della molecola interagiscono mutuamente tramite forze coulombiane attrattive e repulsive di intensità comparabile; se consideriamo simultaneamente tutte queste interazioni e le scriviamo in una hamiltoniana, insieme a tutti gli $N+n$ operatori di energia cinetica, il problema è intrattabile. Si ottiene una prima essenziale semplificazione grazie al fatto che le masse dei nuclei sono molto maggiori ($\approx 10^4$-10^5 volte) di quelle degli elettroni, e che quindi il moto degli elettroni, per usare un'immagine classica, è molto più rapido di quello dei nuclei. Questo fatto consente, al costo

di un'approssimazione accettabile, di trattare separatamente il moto degli elettroni e quello dei nuclei. Gli stati elettronici sono determinati assumendo i nuclei fissi nelle loro posizioni, e sono funzioni parametriche di queste posizioni; i livelli energetici elettronici corrispondenti non sono dei numeri, come negli atomi, ma sono funzioni che dipendono dalla configurazione nucleare; nel caso più semplice delle molecole biatomiche i livelli e la distribuzione di carica degli elettroni dipendono dalla distanza internucleare. L'energia elettronica così determinata, sommata all'energia repulsiva internucleare, entra nella hamiltoniana attraverso la quale si determina il moto dei nuclei; si trova così che i nuclei oscillano intorno alle loro posizioni di equilibrio e che l'intera molecola ruota intorno ad assi che passano per il baricentro; anche i moti vibrazionali e rotazionali sono quantizzati. Le transizioni fra i soli livelli rotazionali danno origine agli spettri nel lontano infrarosso e nella regione delle microonde (spettri rotazionali); le transizioni che coinvolgono anche il cambiamento dei livelli vibrazionali danno origine agli spettri nel primo infrarosso (spettri roto-vibrazionali); se cambiano anche i livelli energetici elettronici gli spettri cadono nel visibile e nell'ultravioletto e mostrano anche strutture rotazionali e vibrazionali. Come si è detto, gli spettri puramente rotazionali e vibrazionali si osservano solo in molecole polari; gli spettri Raman invece rivelano le transizioni fra stati rotazionali e fra stati vibrazionali purché la molecola presenti una polarizzabilità anisotropa, quindi sono osservabili anche nelle molecole biatomiche omonucleari.

L'approssimazione che consente di disaccoppiare il moto elettronico da quello nucleare è stata sviluppata nel 1927 da Max Born (1882-1970) e da Robert Oppenheimer (1904-1966) ed è nota come *approssimazione adiabatica*; essa è applicabile anche agli stati condensati della materia, in particolare ai solidi.

2.13
L'approssimazione di Born-Oppenheimer

Consideriamo una molecola costituita da N nuclei (o noccioli ionici) e da n elettroni. Indichiamo con $\mathbf{R}_i$ la posizione del nucleo i-esimo, di massa M_i e di carica Z_i e con $\mathbf{R}$ il complesso delle coordinate nucleari; indichiamo con $\mathbf{r}_i$ la posizione dell'elettrone i-esimo e con $\mathbf{r}$ il complesso delle coordinate elettroniche. Scriviamo in approssimazione non relativistica la hamiltoniana del sistema e l'equazione di Schrödinger corrispondente:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tot} &= -\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_i}\nabla^2_{\mathbf{R}_i} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{n}\frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{n}{}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}{}' \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \equiv \\ &\equiv \mathcal{T}_{\mathbf{R}} + \mathcal{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r},\mathbf{R}) + V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R})\end{aligned} \tag{2.91}$$

$$\mathcal{H}_{tot}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E_{tot}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Se i nuclei fossero fermi nella configurazione $\mathbf{R}$ lo stato dei soli elettroni sarebbe descritto da una funzione delle n variabili $\mathbf{r}_i$, che però dipende parametricamente dalle posizioni degli N nuclei, indicate sinteticamente con $\mathbf{R}$: $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. La hamiltoniana corrispondente contiene l'operatore per l'energia cinetica elettronica $\mathcal{T}_{\mathbf{r}}$, l'energia di interazione elettroni-nuclei $V(\mathbf{r},\mathbf{R})$ e l'energia elettronica repulsiva $V(\mathbf{r})$; l'equazione di Schrödinger elettronica è allora:

$$[\mathcal{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r},\mathbf{R}) + V(\mathbf{r})]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \tag{2.92}$$

Anche gli autovalori dipendono parametricamente dalle posizioni relative dei nuclei fermi; è sottinteso che le soluzioni danno infiniti autovalori discreti o continui $E_{\mathbf{R};i}$ e che le corrispondenti autofunzioni degeneri $\Psi_{\mathbf{R};ij}(\mathbf{r})$, caratterizzate da un gruppo di opportuni numeri quantici, formano, per ogni configurazione nucleare, un insieme completo di funzioni ortonormali (qui i indica l'autovalore energia e j le corrispondenti autofunzioni degeneri).

Cerchiamo ora una soluzione approssimata dell'equazione [2.91] per l'intero sistema che sia della forma:

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}) \tag{2.93}$$

Sostituiamola nella [2.91], ricordando che $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ opera su ciascuno dei fattori, mentre $\mathcal{T}_{\mathbf{r}}$ opera solo sulla $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tot}\,[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})] &= \mathcal{T}_{\mathbf{R}}[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})] + \Phi(\mathbf{R})[\mathcal{T}_{\mathbf{r}} + \\ &+ V(\mathbf{r},\mathbf{R}) + V(\mathbf{r})]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}) = \\ &= E_{tot}\,\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})\end{aligned} \tag{2.94}$$

Il primo termine al secondo membro, dove l'operatore $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ contiene la somma dei laplaciani sulle coordinate nucleari, si spezza in una somma di termini del tipo:

[2.95]
$$-\frac{\hbar^2}{2M_i}\nabla^2_{\mathbf{R}_i}[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})] = -\frac{\hbar^2}{2M_i}\left[\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2}\Phi(\mathbf{R})\right]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) - \\ -\frac{\hbar^2}{2M_i}\left\{\left[\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\right]\Phi(\mathbf{R}) + 2\,\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\,\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i}\Phi(\mathbf{R})\right\}$$

Il secondo termine al secondo membro della [2.94], tenendo conto della [2.92], si riduce a:

[2.96]
$$\Phi(\mathbf{R})\,E_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

Se supponiamo che nella [2.95] si trascuri il secondo termine al secondo membro (quello con la parentesi graffa, detto termine non adiabatico) rispetto al primo termine, la [2.94] si semplifica e si ottiene, dividendo per la $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ che compare come fattore moltiplicativo sia al primo che al secondo membro, l'equazione di Schrödinger per la sola autofunzione dei nuclei:

[2.97]
$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R}) + [E_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R})]\Phi(\mathbf{R}) = E_{tot}\Phi(\mathbf{R})$$

Si vede che l'energia potenziale effettiva che entra nell'equazione è la somma dell'energia elettronica e di quella repulsiva internucleare. Fisicamente la presenza di $E_{\mathbf{R}}$ significa che, fissato lo stato elettronico della molecola, nel corso del moto dei nuclei l'energia degli elettroni varia con continuità, senza che cambi lo stato; l'energia elettronica gioca il ruolo di energia attrattiva [5], che controbilancia l'energia repulsiva $V(\mathbf{R})$ e il suo contributo si chiama *adiabatico* perché, come nelle trasformazioni adiabatiche della termodinamica, non cambia la distribuzione degli elettroni sugli stati possibili, ossia non cambia l'entropia del sistema. In corrispondenza ai vari stati elettronici, quindi ai diversi possibili autovalori $E_{\mathbf{R},i}$, si ha un potenziale diverso; si ha dunque una equazione di Schrödinger per i nuclei in corrispondenza a ognuno degli autovalori dell'energia elettronica della molecola.

Sotto l'ipotesi sopra indicata che si trascuri il secondo termine nella [2.95], la soluzione dell'equazione [2.91] per il sistema complessivo è ricondotta dunque alla soluzione della [2.92] per gli elettroni, a nuclei fissi, e alla soluzione della [2.97] per i nuclei, con gli elettroni in uno stato quantico specifico, preventivamente ricavato dalla soluzione della [2.92].

[5] $E_{\mathbf{R}}$ diventa repulsiva a corte distanze, perché per il principio di Pauli la sovrapposizione fra le shell elettroniche interne complete richiede un aumento dell'energia elettronica.

Si può dimostrare che l'approssimazione adottata è legittima; il primo dei due termini non adiabatici trascurati nella [2.95] dà un contributo piccolo all'energia del sistema, mentre il secondo è rigorosamente nullo. L'approssimazione è tanto migliore quanto maggiore è la separazione in energia fra i diversi stati elettronici; se la separazione è dell'ordine dell'energia associata alle oscillazioni nucleari, allora il moto dei nuclei e quello degli elettroni non possono essere considerati disaccoppiati.

L'approssimazione adiabatica sta alla base di ogni trattazione delle molecole, ma anche di ogni trattazione delle proprietà degli stati condensati della materia; nei solidi i termini non adiabatici sono responsabili dell'interazione fra gli elettroni e le oscillazioni reticolari, quindi, ad esempio, della resistività elettrica dei metalli (par. 3.6).

2.14
Gli stati elettronici

La soluzione dell'equazione [2.92] per molecole con più elettroni presenta difficoltà maggiori di quelle incontrate nel caso degli atomi. Prima di passare ai metodi di approssimazione conviene introdurre qualche considerazione generale, basata sulla simmetria spaziale delle molecole, che si rispecchia in una corrispondente simmetria della hamiltoniana molecolare.

Ricordiamo che gli stati atomici sono classificabili in base ai numeri quantici L, M_L, S, M_S, o L, S, J, M_J perché la hamiltoniana, trascurando l'interazione spin-orbita, commuta con i relativi operatori; si è visto anche che questa classificazione consente notevoli semplificazioni nei calcoli. La hamiltoniana di una molecola generica non gode della simmetria di rotazione della hamiltoniana atomica; in una molecola poliatomica non lineare esistono al più piani di simmetria e assi di simmetria che consentono un numero finito di operazioni di simmetria. Ricordiamo che per operazioni di simmetria si intende un cambiamento delle posizioni dei punti di un oggetto che lasciano l'oggetto invariato, ossia che lo portano a sovrapporsi a se stesso; esse possono essere ricondotte a rotazioni di un angolo definito intorno a un asse, a riflessioni rispetto a un piano e a traslazioni. La molecola di ammoniaca, ad esempio, è invariante, fra l'altro, per rotazioni di $2\pi/3$ rispetto all'asse passante per l'atomo di azoto e perpendicolare al piano che contiene i tre atomi di idrogeno.

Venendo a mancare la simmetria sferica, gli operatori di momento angolare non commutano con la hamiltoniana molecolare, i momenti

angolari non sono costanti del moto, e gli stati elettronici non possono essere classificati in base ai numeri quantici L, M_L, J, M_J. La hamiltoniana molecolare è però invariante rispetto alle operazioni di simmetria della molecola; sfruttando questa proprietà, grazie all'impiego della teoria dei gruppi si classificano i termini elettronici, se ne individua il grado di degenerazione e si hanno indicazioni sulla simmetria delle autofunzioni elettroniche. Non è possibile qui addentrarsi nell'analisi generale di questo problema; ci si limiterà ad alcune considerazioni sulle molecole biatomiche.

Riscriviamo la hamiltoniana elettronica dell'equazione [2.92] per una molecola biatomica, indicando con r_{iA} la distanza dell'elettrone i-esimo dal nucleo A, con r_{iB} la distanza dal nucleo B e con r_{ij} la distanza fra due elettroni:

$$[2.98] \qquad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^{n} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_B e^2}{r_{iB}} + \sum_{i,j=1}^{n}{}' \frac{e^2}{2r_{ij}}$$

Una molecola biatomica è simmetrica rispetto a una rotazione di un angolo qualsiasi rispetto al suo asse (assumiamolo come asse z); di conseguenza, come si può verificare, la hamiltoniana commuta con l'operatore $\mathcal{L}_z$. Il momento angolare $\mathbf{L}$ non è una costante del moto, mentre lo è la sua proiezione L_z; $\mathbf{L}$ precede intorno all'asse molecolare mentre la sua componente L_z è costante, come accade in un atomo perturbato da un campo elettrico esterno (effetto Stark). Di conseguenza esistono autofunzioni della [2.98] che sono anche autofunzioni di $\mathcal{L}_z$ e possiamo classificare i termini elettronici in base agli autovalori $|M_L|$, che vengono comunemente indicati con la lettera Λ. La notazione spettroscopica ricorre alle lettere greche maiuscole che corrispondono alle lettere latine usate per i termini atomici: Σ per $\Lambda = 0$, Π per $\Lambda = 1$, Δ per $\Lambda = 2$. Per le autofunzioni dei singoli elettroni si usa la notazione $\lambda = |m_l|$ e σ per $\lambda = 0$, π per $\lambda = 1$, δ per $\lambda = 2$.

Un altro elemento di simmetria è la riflessione *rispetto a ognuno dei piani* che contengono l'asse molecolare. Sotto riflessione un'autofunzione con autovalore $\hbar\Lambda$ della componente del momento angolare si trasforma in un'autofunzione con autovalore $-\hbar \cdot \Lambda$, restando immutato l'autovalore dell'energia (se si trascura l'interazione fra gli stati elettronici e quelli rotazionali). Gli stati Π e Δ sono dunque doppiamente degeneri rispetto alle due possibili orientazioni di L_z rispetto all'asse molecolare. Gli stati Σ naturalmente non possono avere questa degenerazione perché $\Lambda = 0$. L'autofunzione corrispondente, sotto riflessione, può restare inalterata, oppure può cambiare di segno; infatti operando due riflessioni successive l'autofunzione ottenuta coincide con quella

iniziale, il che equivale a dire che gli autovalori dell'operatore di riflessione sono ± 1; gli stati corrispondenti sono descritti come Σ^+ e Σ^-.

Se la molecola biatomica è omonucleare (H_2, N_2, O_2 ecc.) esiste anche un centro di simmetria che può essere assunto come origine delle coordinate; la hamiltoniana è invariante per inversione delle coordinate elettroniche *rispetto al centro*. Le autofunzioni, sotto inversione, possono restare immutate, e sono dette funzioni *pari*, oppure possono cambiare di segno, e sono dette *dispari*; i due casi sono individuati aggiungendo un indice in basso a destra al simbolo del termine: g per gli stati pari ($\Sigma_g, \Pi_g, \Delta_g$) ed u per gli stati dispari ($\Sigma_u, \Pi_u, \Delta_u$); i simboli g e u sono le iniziali di *gerade* e *ungerade*, che in tedesco significano pari e dispari.

Infine ogni stato elettronico, che è caratterizzato dallo spin totale, trascurando l'interazione spin-orbita, è $2S+1$ volte degenere; per la molteplicità di un livello si usa la stessa notazione impiegata negli atomi. Lo stato fondamentale della maggior parte delle molecole biatomiche omonucleari è il singoletto ${}^1\Sigma_g^+$(${}^1\Sigma^+$ per le eteronucleari); un'importante eccezione è l'ossigeno, il cui stato fondamentale è un tripletto (${}^3\Sigma_g^-$). **S** non è una costante del moto, ma in modulo si conserva. Le $2S+1$ possibili orientazioni dello spin rispetto all'asse molecolare danno, come negli atomi, la separazione di struttura fine; fa eccezione il caso $\Lambda = 0$, perché l'interazione spin-orbita è nulla.

2.15
Lo ione molecolare idrogeno

2.15.1. Soluzione rigorosa

La molecola di idrogeno ionizzata, H_2^+, è il sistema molecolare più semplice e l'unico nel quale stati e livelli elettronici possono essere calcolati rigorosamente, nell'ipotesi che i nuclei siano fissi; essa costituisce il prototipo per la comprensione delle proprietà delle molecole con più elettroni, così come lo studio dell'atomo di idrogeno è stato il punto di partenza per lo studio degli atomi complessi.

La hamiltoniana è un caso particolarmente semplice della [2.98] e l'equazione di Schrödinger si scrive:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \qquad [2.99]$$

Oltre al termine cinetico vi compare solo l'energia di interazione elettrostatica dell'elettrone con i due protoni, che supponiamo alla distanza R. La soluzione esatta si trova passando a coordinate ellittiche, che rispecchiano la simmetria rotazionale della molecola e che consentono la separazione delle variabili. Si trova che le soluzioni dipendono dall'angolo ϕ di rotazione attorno all'asse molecolare tramite il fattore $\exp(im_l\phi)$, dove m_l è un numero intero positivo o negativo, o è nullo; $m_l\hbar$ misura la componente del momento angolare dell'elettrone lungo l'asse; il momento angolare invece non è costante perché i nuclei esercitano su di esso una coppia. Queste proprietà rispecchiano, come si è detto, il fatto generale che $\mathcal{H}$ commuta con $\mathcal{L}_z$. A ogni valore di $|m_l|$ corrisponde un diverso autovalore dell'energia e ogni livello, tranne quello che corrisponde a $m_l = 0$, è doppiamente degenere, rispetto ai valori $\pm m_l$. Gli stati dell'elettrone sono $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g$, δ_u ecc. in relazione all'autovalore ($m_l \equiv \lambda$) e alla parità: g (stati pari) se le autofunzioni sono invarianti quando si effettua l'inversione delle coordinate elettroniche rispetto al centro della molecola, u (stati dispari) quando invece cambiano di segno. Queste caratteristiche della parte angolare della funzione d'onda sono importanti perché le si ritrova nelle autofunzioni molecolari degli elettroni nelle molecole biatomiche omonucleari più complesse, trattate nell'approssimazione a elettroni indipendenti.

Risolvendo la [2.99] anche per la parte radiale si ottengono le autofunzioni, che sono dette *orbitali molecolari* (MO) e i corrispondenti autovalori, in funzione della distanza internucleare R; nella figura 2.23 è indicato l'andamento per i livelli di energia più bassi. Si osserva che per piccoli valori di R i livelli convergono verso gli autovalori dell'atomo di elio ionizzato, Z^2W_H per il fondamentale, $Z^2W_H/4$ per il primo stato eccitato ecc., dove $Z = 2$ e W_H è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno; ciò è quanto ci si aspetta perché per $R \to 0$ i due protoni si uniscono e l'elettrone si muove nel campo centrale generato dalla carica $+2e$ del nucleo dell'elio.

Nel limite opposto, $R \to \infty$, i livelli convergono verso quelli dell'idrogeno, perché lo ione molecolare si separa in un idrogeno neutro e un protone (in realtà, dal punto di vista della forma analitica della funzione d'onda, in una combinazione lineare normalizzata delle autofunzioni dei due atomi d'idrogeno). La figura 2.23 è un esempio di *diagramma di correlazione*, in quanto descrive il modo in cui si trasformano i livelli energetici al variare di R, dagli atomi uniti agli atomi separati; i diagrammi di correlazione sono importanti nello studio delle molecole biatomiche con più elettroni.

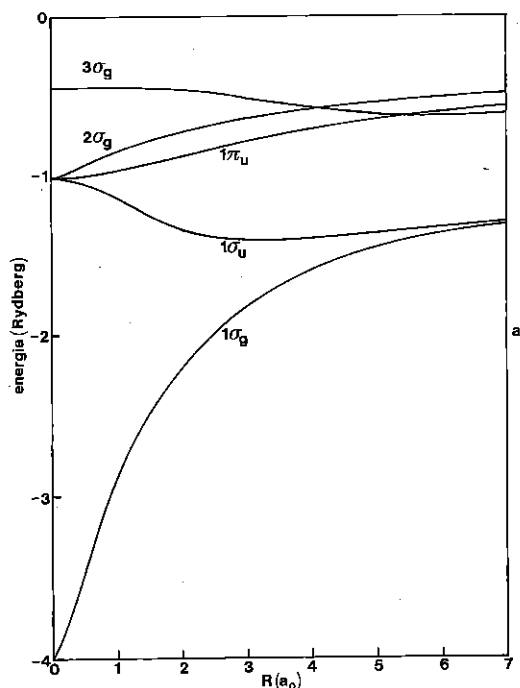
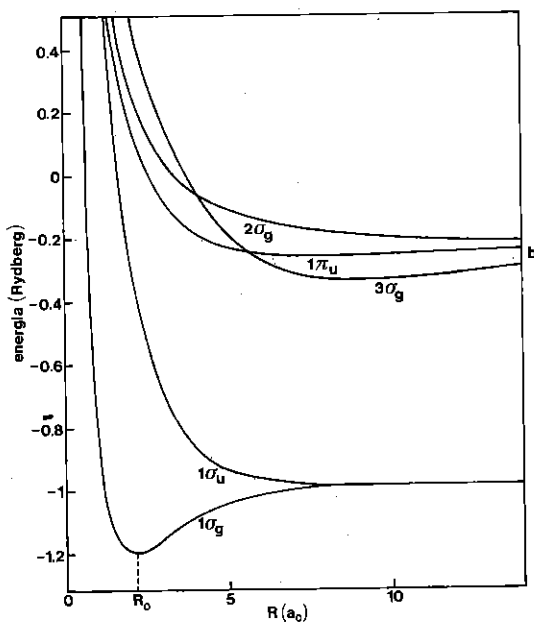
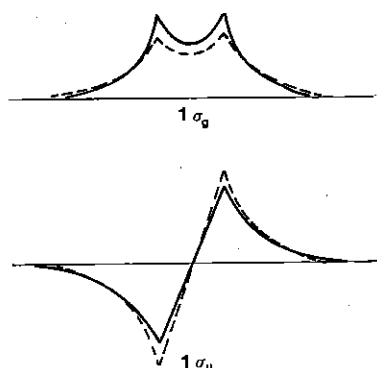
FIGURA 2.23
Livelli elettronici di H_2^+ in funzione della distanza internucleare. L'energia è misurata in rydberg (13,5 eV), la distanza in raggi di Bohr (0,53Å)

Per avere l'energia totale dello ione molecolare si somma all'energia elettronica l'energia e^2/R corrispondente alla repulsione fra i nuclei; il risultato è mostrato nella figura 2.24. Si vede che l'energia in corrispondenza al livello $1\sigma_g$ presenta un minimo per $R = R_0$: lo stato $1\sigma_g$ è lo stato fondamentale ed è stabile; il numero che precede il simbolo dell'orbitale molecolare indica il numero quantico principale dell'orbitale atomico che si ha per $R \to 0$ (atomo unito). Per dissociare lo ione molecolare è necessario fornirgli un'energia D uguale alla differenza fra l'energia in R_0 e l'energia in $R = \infty$; D è nota come energia di dissociazione, o energia di legame; R_0 è la distanza di equilibrio intorno alla quale i due protoni oscillano. Un altro minimo, molto meno marcato, si presenta nella curva del livello eccitato $3\sigma_g$; lo stato $3\sigma_g$ è anch'esso stabile. Gli altri livelli eccitati riportati nella

figura non presentano il minimo, quindi gli stati elettronici corrispondenti non rappresentano stati legati e lo H_2^+ si dissocia in H+ H^+. Per $R \to 0$ l'energia molecolare, in tutti gli stati, tende a ∞ perché l'energia internucleare repulsiva domina sull'energia elettronica.

FIGURA 2.24
Energia totale, inclusa la repulsione internucleare; al minimo dello stato fondamentale corrisponde la distanza di equilibrio R_0

I risultati ottenuti per R_0 e D sono in accordo con i dati sperimentali: $R_0 = 1,06$ Å, $D = 2,65$ eV; vedremo in seguito che in generale il valore di D calcolato dalla profondità del minimo non è esattamente l'energia di legame della molecola, ma leggermente superiore, perché bisogna tener conto dell'energia vibrazionale residua dei nuclei (par. 2.19.2). Qui invece si è trascurata l'energia vibrazionale e quella rotazionale.

Nella figura 2.25 sono riportati, in curva continua, i valori delle autofunzioni $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ lungo l'asse internucleare, per il valore $R = R_0$; le cuspidi corrispondono alle posizioni dei nuclei. Si vede che la $1\sigma_u$, e quindi la densità elettronica, si annulla al centro della molecola (e

su tutto il piano di simmetria), mentre la $1\sigma_g$ mantiene un valore finito; qualitativamente si può interpretare questo diverso andamento dicendo che una molecola è stabile, ossia che si forma un legame fra gli atomi che la compongono, se si ha una densità di carica elettronica lungo la linea che congiunge i nuclei, mentre se la densità di carica si annulla, come accade per lo stato $1\sigma_u$, la molecola è instabile.

FIGURA 2.25
Autofunzione di H_2^+ lungo l'asse internucleare, per $R = R_0$. Linea piena: valori esatti; linea tratteggiata: approssimazione LCAO. I massimi corrispondono alla posizione dei nuclei

2.15.2. L'orbitale molecolare come combinazione di orbitali atomici

La soluzione esatta del problema, delineata nel paragrafo precedente, oltre che in sé interessante, è importante perché suggerisce la linea di approccio opportuna per lo studio di molecole più complesse, dove sono necessari metodi approssimati.

Se studiamo l'andamento degli orbitali molecolari $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ per R crescente, troviamo che essi si discostano sempre meno da una semplice combinazione lineare delle due autofunzioni φ_{1s} (orbitali atomici) dell'atomo di idrogeno, una centrata intorno al nucleo A, l'altra intorno al nucleo B. Nel caso $1\sigma_g$ gli orbitali atomici si sommano, nel caso $1\sigma_u$ si sottraggono; la probabilità di trovare l'elettrone intorno a uno dei due nuclei è $1/2$, perché l'orbitale molecolare deve essere normalizzato. In linea di principio si possono calcolare orbitali molecolari approssimati con un metodo autoconsistente, in un'approssimazione analoga a quella sviluppata da Hartree per gli atomi; i calcoli tuttavia

sono complessi e conviene partire da approssimazioni più semplici e maneggevoli.

Le considerazioni precedenti suggeriscono di scrivere gli orbitali molecolari come combinazioni lineari normalizzate di orbitali atomici $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$:

$$\psi_{MO}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \tag{2.100}$$

$\mathbf{r}$ è la coordinata dell'elettrone considerato e la somma è estesa agli N atomi che formano la molecola; l'orbitale $\varphi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ è relativo all'atomo i-esimo e i coefficienti c_i sono determinati da considerazioni di simmetria, quando è possibile, o usando il principio variazionale. MO sta per orbitale molecolare (*Molecular Orbital*), perché l'autofunzione dell'elettrone si estende su tutta la molecola, e il metodo di costruzione è noto come LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), o come MO-LCAO. Nel caso di molecole biatomiche la somma si riduce a due termini: $\psi_{MO}(\mathbf{r}) = c_1\varphi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + c_2\varphi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$.

Valutiamo la densità di probabilità dell'elettrone nell'ipotesi $c_1 = c_2 = 1 : |\psi_{MO}(\mathbf{r})|^2 = |\varphi_1(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|^2+|\varphi_2(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)|^2+2\varphi_1(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)\varphi_2(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)$; si può osservare che essa non è data semplicemente dalla somma della densità di probabilità dell'elettrone nell'uno e nell'altro dei due orbitali atomici, perché esiste il terzo termine, che può avere segno positivo o negativo. Si vedrà che, quando è positivo, ossia quando si ha un accumulo della carica elettronica nella regione internucleare, l'orbitale molecolare contribuisce all'energia di legame. La probabilità su tutto lo spazio deve restare costante, e questo è garantito dalla condizione di normalizzazione, qui non considerata.

In generale, in una molecola biatomica eteronucleare c_1 e c_2 sono diversi; se $c_1 > c_2$ la distribuzione della carica elettronica si sposta verso il nucleo in R_A e il legame si dice parzialmente polare; nel limite $c_2 \to 0$ la carica è tutta sul nucleo in R_A e il legame si dice *ionico*.

Nel caso specifico dell'H_2^+, e più in generale delle molecole biatomiche omonucleari, la simmetria rispetto all'inversione delle coordinate elettroniche impone che sia $c_1 = \pm c_2$; se la molecola è eteronucleare è necessario ricorrere al calcolo variazionale, perché non è possibile stabilire a priori il peso con cui si mescolano i due orbitali atomici.

Calcoliamo il valore medio dell'energia usando come funzioni di prova i due orbitali molecolari $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ scritti nell'approssimazione LCAO:

[2.101] $$\epsilon_{g,u}(R) = \frac{\langle\psi_{g,u}|\mathcal{H}|\psi_{g,u}\rangle}{\langle\psi_{g,u}|\psi_{g,u}\rangle}$$

dove $\mathcal{H}$ è la hamiltoniana della [2.99] e, a parte la normalizzazione,

[2.102] $$\psi_{g,u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)] \equiv 1s\sigma_{g,u}$$

L'integrale al denominatore è necessario perché la [2.102] non è normalizzata, sebbene lo siano i due orbitali atomici; il denominatore, sostituendo le [2.102] e sviluppando i calcoli, dà:

[2.103] $$\begin{aligned}\langle\psi_{g,u}|\psi_{g,u}\rangle &= \frac{1}{2}[\langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)\rangle + \\ &+ \langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\rangle \pm \\ &\pm 2\langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\rangle] = \\ &= 1 \pm \langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\rangle\end{aligned}$$

dove si è tenuto conto della normalizzazione degli orbitali atomici; l'ultimo integrale è detto di sovrapposizione e lo indichiamo con S_{AB}; è un tipico integrale a due centri e può essere calcolato esplicitamente; si trova che al crescere di R decresce come $\exp(-R)$, mentre per $R = 0$ non è altro che la normalizzazione dell'orbitale atomico (= 1). Moltiplicando le $\psi_{g,u}$ della [2.102] per $(1 \pm S_{AB})^{-1/2}$ si ottengono gli orbitali molecolari normalizzati.

Sviluppando il numeratore si ottiene:

[2.104] $$\begin{aligned}\langle\psi_{g,u}|\mathcal{H}|\psi_{g,u}\rangle &= \langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|\mathcal{H}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)\rangle \pm \\ &\pm \langle\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)|\mathcal{H}|\varphi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)\rangle \equiv H_{AA} \pm H_{AB}\end{aligned}$$

Si è tenuto conto che $H_{AA} = H_{BB}$ e $H_{AB} = H_{BA}$.

Anche questi integrali possono essere calcolati esplicitamente. L'integrale H_{AB} si chiama *integrale di risonanza* perché storicamente è stato interpretato con un modello in base al quale l'elettrone oscilla con una frequenza proporzionale ad H_{AB} fra l'atomo A e l'atomo B.

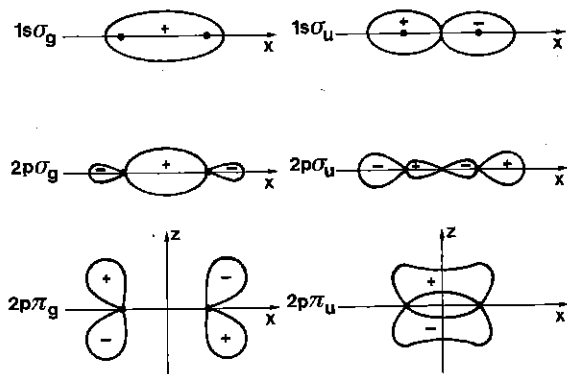
Includendo l'energia repulsiva e^2/R si ottiene l'energia totale $\epsilon(R)$ in approssimazione LCAO. La curva $\epsilon_g(R)$ è qualitativamente simile a quella corrispondente allo stato $1\sigma_g$ della figura 2.24, presenta un minimo, quindi rappresenta uno stato legato; l'accordo è buono per $R > 2R_0$ ma peggiora rapidamente al diminuire della distanza internucleare. Si trova che l'energia di dissociazione, misurata dalla

profondità del minimo, è $D = 1,77$ eV, inferiore di un eV a quella sperimentale, e che la distanza di equilibrio, che corrisponde al punto di minimo della curva, è $R_0 = 1,32$ Å, superiore di 0,26 Å al valore sperimentale. L'orbitale $1s\sigma_g$ è detto di legame o *legante*, perché porta a una molecola stabile.

Al contrario l'energia totale $\epsilon_u(R)$ non presenta un minimo e l'orbitale $1s\sigma_u$ è detto antilegante e si indica con $1s\sigma_u^*$. L'approssimazione LCAO può essere migliorata sensibilmente col metodo variazionale di Rayleigh-Ritz, assumendo ad esempio come parametro da ottimizzare la carica nucleare negli orbitali atomici, analogamente a quanto si è fatto per l'atomo di elio (par. 2.5.3).

Col metodo LCAO si costruiscono gli orbitali molecolari anche per gli stati eccitati partendo da altri orbitali atomici; si hanno così orbitali $2s\sigma_g$ e $2s\sigma_u^*$, $2p\sigma_g$ e $2p\sigma_u^*$, $2p\pi_g$ e $2p\pi_u^*$ ecc.

Nella figura 2.26 sono rappresentati schematicamente alcuni orbitali molecolari nel piano che contiene i due nuclei; le curve chiuse indicano il contorno, nel piano, del volume in cui la densità di probabilità dell'orbitale atomico è apprezzabile; il segno + oppure − dipende dalla parità dell'orbitale atomico e dal segno con cui l'orbitale entra nella combinazione lineare.

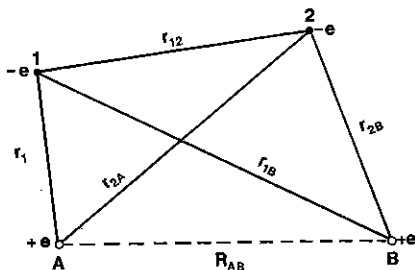
FIGURA 2.26
Rappresentazione di alcuni orbitali molecolari di H_2^+ nel piano che contiene i due nuclei (punti pieni). Le curve delimitano schematicamente le zone di alta densità elettronica; i segni + e − indicano il segno relativo degli orbitali nelle varie zone della molecola. Gli orbitali molecolari che si annullano sul piano di simmetria perpendicolare all'asse molecolare sono antileganti

Riassumendo:
– l'orbitale molecolare è una generalizzazione dell'orbitale atomico; $|\psi_{MO}(\mathbf{r}_i)|^2 dV$ dà la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume dV intorno a $\mathbf{r}_i$; $\mathbf{r}_i$ copre tutto lo spazio occupato dalla molecola;
– la simmetria di un MO è inferiore a quella di un orbitale atomico; la sua forma dipende dalle posizioni dei nuclei;
– un MO è caratterizzato dai numeri quantici degli operatori che commutano con l'hamiltoniana molecolare; ogni MO può ospitare due elettroni, con spin antiparallelo (principio di Pauli);
– un MO può essere approssimato da una combinazione lineare di orbitali atomici relativi agli atomi che formano la molecola;
– gli MO si classificano come *leganti* se l'energia dell'elettrone, sommata all'energia repulsiva fra i nuclei, diminuisce nel processo di formazione della molecola e come *antileganti* nel caso opposto.

2.16
La molecola di idrogeno

Dopo lo H_2^+ è la più semplice delle molecole. La sua hamiltoniana si scrive:

$$[2.105] \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

dove r_{iA} e r_{iB} sono le distanze dell'elettrone i-esimo dal nucleo A e dal nucleo B rispettivamente (fig. 2.27).

FIGURA 2.27
Sistema di coordinate per la molecola H_2

L'equazione di Schrödinger corrispondente non può essere risolta analiticamente perché l'ultimo termine, che rappresenta l'energia di interazione fra i due elettroni della molecola, non consente la separazione delle variabili; un problema analogo si è incontrato nel caso dell'atomo di elio. È dunque necessario ricorrere a metodi di soluzione approssimati. Storicamente, già nel 1927 sono stati sviluppati due metodi semplici: quello degli *orbitali molecolari*, di cui si è già detto, proposto da F. Hund e da Robert Sanderson Mulliken, e quello del *legame di valenza*, proposto da Walter Heitler (1904-1981) e da Friz London (1900-1954). In seguito furono condotti calcoli accurati ricorrendo ad approssimazioni più elaborate, ma i metodi originali conservano il loro significato perché sono facilmente comprensibili e perché costituiscono la base degli sviluppi successivi.

2.16.1. Il metodo degli orbitali molecolari

Nella trattazione degli stati elettronici dell'H_2^+ si è ignorato lo spin, perché la hamiltoniana non relativistica dalla quale si è partiti non contiene lo spin. È però da intendersi in generale che la parte spaziale di un orbitale molecolare [2.100] deve essere moltiplicata per la funzione di spin, ossia che all'elettrone molecolare, come a quello atomico, va assegnato uno spin-orbitale. L'influenza dello spin, come negli atomi, è essenziale nella costruzione dell'autofunzione totale Ψ_A di un sistema di più elettroni, che deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio delle particelle. Come negli atomi, le Ψ_A si costruiscono come determinanti di Slater (o combinazioni lineari di determinanti di Slater) di spin-orbitali molecolari, rispettando quindi automaticamente il principio di Pauli. Insistiamo sul fatto che un MO è un'autofunzione di un *singolo* elettrone, e si estende su tutta la molecola, così come un orbitale atomico è una funzione di un singolo elettrone, e si estende su tutto l'atomo. Lo stato fondamentale si realizza assegnando progressivamente agli elettroni della molecola gli orbitali molecolari che corrispondono agli stati di particella singola più bassi, ossia più legati, rispettando il principio di esclusione (configurazione elettronica fondamentale). Nel caso di MO degeneri, gli elettroni li occupano individualmente in modo che lo spin risultante risulti massimo (regola di Hund).

Il problema è particolarmente semplice per lo stato fondamentale della molecola di idrogeno, che è uno stato $^1\Sigma_g^+$; il determinante di Slater di questo singoletto, funzione delle variabili spaziali e di spin dei due elettroni, per la configurazione $(1s\sigma_g)^2$, si scrive:

$$
[2.106] \quad \begin{aligned}
\Psi_A(1s\sigma_g^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\sigma_g(\mathbf{r}_1)\alpha_1 & 1s\sigma_g(\mathbf{r}_2)\alpha_2 \\ 1s\sigma_g(\mathbf{r}_1)\beta_1 & 1s\sigma_g(\mathbf{r}_2)\beta_2 \end{vmatrix} = \\
&= 1s\sigma_g(\mathbf{r}_1) 1s\sigma_g(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) = \\
&= \Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)
\end{aligned}
$$

Si riconosce nell'ultimo termine la tipica autofunzione del singoletto per un sistema di due elettroni (par. 2.5.3). Nell'approssimazione LCAO l'orbitale molecolare $1s\sigma_g$ è quello costruito per trattare lo ione H_2^+. Sostituendo l'espressione $1s\sigma_g$ dalla [2.102] si ha, per la parte spaziale della [2.106], usando le coordinate della figura 2.24:

$$
[2.107] \quad \begin{aligned}
\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2}) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A2})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})] + \\
&+ \frac{1}{2}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A2}) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2})] \equiv \Psi^{cov} + \Psi^{ion}
\end{aligned}
$$

La funzione Ψ^{cov} rappresenta la situazione in cui, per $R \to \infty$, a ciascuno dei due nuclei è associato un elettrone; il tipo di legame dovuto a questa componente dell'autofunzione spaziale della molecola si chiama *legame covalente*. La funzione Ψ^{ion} rappresenta la situazione in cui, per $R \to \infty$, ambedue gli elettroni sono legati a uno solo dei due nuclei; il tipo di legame ad essa associato si chiama *legame ionico*.

L'energia elettronica dello stato fondamentale dell'H_2 nell'approssimazione [2.107] si ottiene dal valor medio dell'hamiltoniana molecolare [2.105]. Il calcolo di $< \mathcal{H} >$ richiede il calcolo di diversi integrali che contengono gli orbitali atomici; i più difficili da calcolare sono quelli che coinvolgono il termine repulsivo e^2/r_{12}. Per avere l'energia totale si aggiunge il termine e^2/R.

I risultati che si ottengono mostrano che la molecola nello stato fondamentale è stabile, ma non sono soddisfacenti perché danno un'energia di legame D troppo piccola (2,67 eV contro il valore sperimentale di 4,75 eV) e una distanza di equilibrio R_0 troppo grande (0,8 Å contro il valore sperimentale di 0,74 Å). Risultati migliori si ottengono introducendo parametri variazionali nella [2.107], oppure partendo da una combinazione lineare di due o più determinanti di Slater, ciascuno dei quali rispetti la simmetria ${}^1\Sigma_g^+$ dello stato fondamentale, o più semplicemente prendendo una combinazione lineare $\Psi^{cov} + \lambda\Psi^{ion}$ nella quale il contributo covalente pesi più del contributo ionico ($\lambda < 1$); in effetti, determinando λ dal principio variazionale, si trova che il contributo ionico pesa per circa il 20% intorno a R_0, e ancora di meno per distanze internucleari maggiori o minori.

Si possono ripetere i calcoli per il tripletto $^3\Sigma_u$, partendo da una $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ antisimmetrica (che va quindi moltiplicata per una delle χ_S del tripletto per la parte di spin, cfr. [2.53]), costruita con un orbitale $1s\sigma_g$ e con un $1s\sigma_u^*$; si trova che l'energia totale diminuisce monotonamente al crescere di R; lo stato quindi non corrisponde a quello della molecola stabile. Nell'H_2 per costruire gli stati molecolari eccitati si parte da configurazioni elettroniche che contengono anche gli MO $1s\sigma_u^*$, $2s\sigma_g$, $2p\sigma_g$ ecc.

Anche nell'H_2, come già nel caso dell'elio, si ritrova che l'accoppiamento degli spin elettronici, attraverso le condizioni di simmetria che impone alla parte spaziale dell'autofunzione, gioca un ruolo essenziale, ma indiretto, sull'energia del sistema, quindi sulla stabilità o meno della molecola.

Consideriamo la struttura che dovrebbe avere una molecola di elio (He_2). Ai quattro elettroni dovrebbero essere assegnati i MO $1s\sigma_g$ e $1s\sigma_u^*$, due elettroni con spin antiparalleli su ogni orbitale; ma l'energia di antilegame dominerebbe su quella di legame e l'energia totale della molecola risulterebbe superiore a quella dei due atomi separati: ciò equivale a dire che la molecola non è stabile, o che i due atomi a breve distanza si respingono. Esiste invece uno stato legato $(1s\sigma_g)^2\, 1s\sigma_u^*$ $2s\sigma_g$, ma la molecola che così si ottiene (detta *eccimero*) si dissocia facilmente.

In generale nelle molecole con molti elettroni si considerano solo i MO che si ottengono dagli orbitali atomici esterni, o di valenza, perché gli elettroni dei noccioli atomici hanno orbitali che praticamente non si sovrappongono, quindi non contribuiscono al legame molecolare; i noccioli a shell complete contribuiscono solo alla forma del potenziale repulsivo a piccole distanze.

Nonostante i suoi limiti, il metodo degli orbitali molecolari è utile per trattare gli stati eccitati e le molecole complesse; anche per studiare gli stati elettronici nei solidi si adotta uno schema concettualmente equivalente, ossia un'estensione dell'orbitale molecolare LCAO a tutto il cristallo (par. 3.5.3).

2.16.2. Il metodo del legame di valenza, o covalente

Dal nome dei due fisici che lo hanno proposto è noto anche come metodo di Heitler-London. Come con il precedente metodo MO-LCAO, il problema viene affrontato con un'approssimazione perturbativa, migliorabile applicando il principio variazionale. Il punto di partenza è diverso, perché l'approssimazione di ordine zero è costruita col prodot-

to delle autofunzioni degli atomi separati; ad ognuno degli elettroni è assegnato l'orbitale *atomico* dell'atomo a cui appartiene. Il legame è dovuto all'interazione fra le coppie di atomi che formano la molecola, interazione che è tanto più apprezzabile quanto più si sovrappongono gli orbitali atomici della coppia di atomi che interagisce.

Riferiamoci allo stato fondamentale della molecola di idrogeno, alla quale il metodo fu inizialmente applicato. Tenendo conto dell'indistinguibilità degli elettroni, per la parte spaziale si possono scrivere due autofunzioni in approssimazione zero:

$$[2.108]\qquad \begin{aligned} \Psi_S(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\,\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2}) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A2})\,\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})] \equiv \\ &\equiv \Psi_g \ \text{(singoletto)} \\ \Psi_A(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\,\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2}) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A2})\,\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})] \equiv \\ &\equiv \Psi_u \ \text{(tripletto)} \end{aligned}$$

Nella prima si riconosce la stessa Ψ^{cov} della [2.107]. L'antisimmetria dell'autofunzione totale $\Psi_A(\mathbf{r}_1,\sigma_1;\mathbf{r}_2,\sigma_2)$ è implicitamente garantita assumendo che la Ψ_S vada moltiplicata per la χ_A e la Ψ_A per una delle tre χ_S. Le funzioni di spin non influiscono sul calcolo dell'energia *direttamente*, ma imponendo una diversa simmetria alla parte radiale dell'autofunzione. Nella [2.108] quindi la prima funzione rappresenta un singoletto, la seconda un tripletto. Tenendo conto della parità e del fatto che, partendo da stati atomici $1s$ il momento angolare totale è nullo, vediamo che i termini molecolari sono rispettivamente ${}^1\Sigma_g^+$ e ${}^3\Sigma_u^+$.

L'energia imperturbata, assumendo gli atomi a distanza infinita (le funzioni sono allora normalizzate), è semplicemente la somma delle energie dei due atomi H nello stato fondamentale per ambedue le [2.108]: $E^0(1s^2) = 2W_H$. Per R finito gli orbitali atomici si sovrappongono in parte; il fattore di normalizzazione diventa allora:

$$[2.109]\qquad (1 \pm S_{AB}^2)^{-1/2}, \ \text{dove}\, S_{AB} = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\,\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})\,d\mathbf{r}_1$$

è l'integrale di sovrapposizione, minore di uno, già definito nella [2.103].

Il valor medio della hamiltoniana molecolare [2.105] rispetto alle [2.108] dà in prima approssimazione perturbativa l'energia elettronica della molecola:

$$[2.110]\qquad E_{g,u} = 2W_H + \frac{C \pm J}{1 \pm S_{AB}^2}$$

dove:

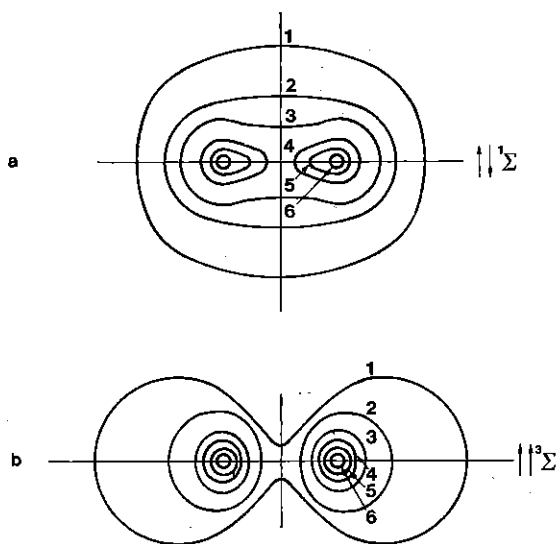
$$[2.111] \quad C \equiv \int |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})|^2 |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2})|^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}}\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

è l'integrale coulombiano,

$$[2.112] \quad J \equiv \int \Big[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A1})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{A2})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B1})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{B2}) \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}}\right)\Big] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

è l'integrale di scambio.

Svolgendo i calcoli si trova che sia C che J sono negativi, di conseguenza $E_g < E_u$. Calcolando l'energia totale in funzione di R si trova che il singoletto presenta un minimo, dunque rappresenta lo stato fondamentale della molecola, stabile; si calcolano per R_0 e per D i seguenti valori: $R_0 = 0,8$ Å, $D = 3,14$ eV; quest'ultimo è nettamente migliore di quello calcolato nell'approssimazione MO- LCAO.

FIGURA 2.28
Curve di isodensità elettronica di H_2 in un piano che contiene i nuclei. a: stato fondamentale, stabile (singoletto); b: stato non legato (tripletto)

Questo tipo di legame, dovuto a coppie di elettroni atomici con spin antiparalleli, si chiama *covalente*.

La densità di probabilità degli elettroni nei vari punti del piano della molecola è data da $|\Psi|^2$. La figura 2.28 mostra le curva di isodensità per lo stato di singoletto e per lo stato di tripletto per $R = R_0$; si vede che allo stato stabile della molecola corrisponde un'alta densità nel piano di simmetria perpendicolare all'asse molecolare, mentre per lo stato instabile avviene l'opposto, gli elettroni si allontanano dal centro.

2.17
Estensione del metodo del legame di valenza

Il criterio della massima sovrapposizione degli orbitali atomici degli atomi costituenti gioca un ruolo importante anche nello studio delle molecole più complesse dell'H_2. I legami avvengono fra coppie di elettroni atomici con spin antiparalleli che danno luogo a una funzione antisimmetrica nelle variabili di spin; se la funzione di spin è simmetrica, l'associata funzione antisimmetrica nelle variabili spaziali, annullandosi lungo un piano fra i due atomi, non dà legame.

Gli elettroni degli atomi interagenti possono contribuire al legame molecolare solo se non sono già appaiati agli altri elettroni atomici; i gas nobili ad esempio, nei quali tutti gli elettroni sono appaiati nelle shell complete, difficilmente formano molecole.

Questo spiega anche la caratteristica *saturazione* del legame covalente: solo una coppia di elettroni, con spin antiparalleli, può interagire a dare il legame molecolare. Un altro elettrone, di un terzo atomo, non ha modo di legarsi, a meno che non incontri un altro elettrone spaiato; nel caso dell'idrogeno, ad esempio, non esiste la molecola H_3, perché nell'H_2 i due elettroni sono appaiati con spin antiparallelo e l'elettrone del terzo atomo non può interagire nel modo necessario per creare un legame.

Il metodo di Heitler-London giustifica su basi quantomeccaniche il modello chimico di valenza: ogni legame comporta una coppia di elettroni condivisi da una coppia di atomi. Il numero di legami che l'atomo di un elemento può stabilire con altri atomi, uguali o diversi, dipende dal numero di elettroni *disponibili*; questi non sono necessariamente solo gli elettroni della configurazione atomica fondamentale con spin disaccoppiati, ma anche quelli *disaccoppiabili*, nel senso che se si deve spendere poca energia per passare a una configurazione atomica più apèrta *promuovendo* un elettrone da un livello a un livello

prossimo, e l'energia spesa è ampiamente recuperata nella formazione del legame molecolare, un numero maggiore di elettroni è disponibile alla formazione di coppie con spin antiparalleli con elettroni di altri atomi (cfr. ibridazione al par. 2.18). Questo numero dà la valenza chimica dell'elemento.

Per giustificare la valenza è utile ricorrere alla tabella 2.4, dove è indicata la configurazione fondamentale degli elementi. Qualche esempio.

Gli elementi del primo gruppo (gli alcalini) hanno shell interne complete e un solo elettrone ns spaiato, e la loro valenza è uno. Anche Cu, Ag e Au hanno un solo elettrone ns spaiato; gli elettroni della shell d, normalmente piena, possono essere *promossi* alla shell p, normalmente vuota, ma di energia prossima alla d; di conseguenza questi tre elementi hanno anche valenza superiore a uno; perché il legame molecolare si formi l'energia spesa nella promozione deve essere sovracompensata dall'energia di legame.

Gli elementi del secondo gruppo non hanno elettroni spaiati, perché la shell esterna occupata è una $(ns)^2$ e lo spin totale è zero; ci si aspetta quindi valenza nulla, come per l'elio. Tuttavia la prima configurazione eccitata è una $(ns)(np)$ e la sua energia è prossima a quella della $(ns)^2$; ciò significa che uno degli elettroni ns può essere promosso a np con poca spesa di energia, e per questo la valenza principale di questi elementi è due. Questo non accade per l'elio, perché la configurazione $(1s)(2s)$ o $(1s)(2p)$ è molto separata, in energia, dalla $(1s)^2$; si può ottenere la molecola He_2, promuovendo un elettrone, ma essa è molto instabile.

Analogamente gli elementi del terzo gruppo hanno valenza uno, oppure tre, perché oltre alla configurazione fondamentale $(ns)^2(np)$ esiste, prossima in energia, la $(ns)(np)^2$. Gli elementi del quarto gruppo hanno valenza due nella configurazione fondamentale, $(ns)^2(np)^2$ e quattro nella $(ns)(np)^3$.

Il metodo di Heitler-London, per quanto comodo e intuitivo, è tuttavia meno adatto del metodo MO per spiegare il legame ionico e inoltre è incapace di affrontare problemi come quello dell'H_2^+, a causa della ovvia assenza di una coppia di elettroni. Anche la molecola di ossigeno, paramagnetica, con legami dovuti a una coppia di elettroni con spin antiparalleli e a una coppia con spin paralleli, sfugge allo schema di Heitler-London: l'antiparallelismo, richiesto per soddisfare il principio di Pauli nel caso di elettroni s, non è vincolante per elettroni p.

2.18
Molecole poliatomiche e ibridazione

Le difficoltà matematiche che si incontrano quando si affronta il problema delle molecole complesse, in particolare poliatomiche, sono così grandi che nella costruzione degli orbitali molecolari è opportuno ricorrere a criteri semiempirici, suggeriti dalla teoria delle molecole semplici e dalla conoscenza della struttura spaziale delle molecole. In linea di principio è possibile definire una serie di MO che si estendono a tutta la molecola, e ottimizzare i parametri col calcolo variazionale; questo tipo di sviluppo è oggi perseguito, per alcuni casi specifici, al costo di calcoli numerici imponenti e grazie all'impiego di grandi elaboratori; è allora conveniente, e anche istruttivo, seguire un approccio più semplice e intuitivo.

Uno dei criteri guida è il principio della massima sovrapposizione, suggerito dal fatto che nella molecola di idrogeno il legame elettronico è tanto più intenso quanto più i due orbitali si sovrappongono nella regione fra i due nuclei. La misura della sovrapposizione fra i due orbitali atomici $\varphi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ e $\varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ è data dall'integrale di sovrapposizione $S_{AB} = <\varphi_i|\varphi_j>$.

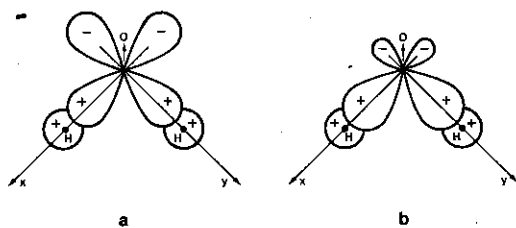
Il concetto di legame direzionale è associato in genere a quello di *ibridazione* usato implicitamente già nel paragrafo precedente: la configurazione fondamentale di un atomo spesso non è quella che individua gli elettroni di valenza; è necessario allora ricorrere a una configurazione eccitata, e da questa partire per costruire orbitali *atomici* misti, che abbiano il carattere direzionale voluto, ossia quello necessario per giustificare la struttura spaziale della molecola. Il caso più significativo è il carbonio; esso forma molecole a struttura tetraedrica tramite quattro legami equivalenti (CH_4, CCl_4 ecc.), molecole nelle quali compaiono strutture trigonali ($H_2C{=}CH_2$ ecc.) e molecole lineari ($HC{\equiv}CH$, $O{=}C{=}O$ ecc.); questi legami possono essere interpretati partendo da diverse combinazioni lineari dell'orbitale $2s$ e di uno o più orbitali $2p$ del carbonio.

Il termine ibridazione è stato introdotto da Linus Pauling (1901-1994), al quale si devono molti importanti contributi nel campo della fisica molecolare.

Vediamo l'applicazione del principio della massima sovrapposizione alla molecola dell'acqua (H_2O). I due protoni e il nucleo dell'ossigeno formano, ad esempio nel piano (xy), un triangolo isoscele il cui angolo ottuso è 105°; la distanza fra i protoni è circa doppia di quella che essi hanno nell'H_2 (0,97 Å), dunque l'interazione quantomeccanica di-

retta dei due idrogeni è trascurabile. La configurazione degli elettroni esterni dell'ossigeno è $(2p)^4$, due elettroni hanno spin accoppiati antiparallelamente e non partecipano al legame, e gli altri due sono gli elettroni di valenza; supponiamo che i loro orbitali siano $2p_x$ e $2p_y$, la cui massima densità elettronica è lungo la direzione x e y rispettivamente.

Il principio di massima sovrapposizione è soddisfatto se gli atomi di idrogeno si trovano anch'essi lungo le direzioni x e y; un MO si costruisce combinando linearmente un orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno con uno dei due orbitali $2p$ dell'ossigeno ed è un MO di tipo σ (fig. 2.29). In questo caso l'angolo molecolare sarebbe 90° anziché 105°; per migliorare il risultato si parte, per l'ossigeno, da orbitali ottenuti come opportuna combinazione lineare di orbitali $2p$ ed $2s$, anziché dai $2p_x$ e $2p_y$ puri (ibridazione). Calcoli più elaborati, nello schema MO-LCAO, giustificano l'esistenza di un momento dipolare, dovuto al fatto che gli elettroni $1s$ dell'idrogeno si spostano in parte verso l'ossigeno lasciando intorno a ogni protone una carica netta di circa $-2e/3$.

FIGURA 2.29
Orbitali molecolari dell'H_2O. a: orbitali atomici separati, b: orbitali molecolari di tipo σ nelle direzioni x e y

Se uno degli atomi di idrogeno viene sostituito da un altro atomo, o da un radicale, l'orbitale molecolare responsabile del legame residuo O-H non viene alterato sensibilmente; in altre parole il legame dell'O-H (noto come ossidrile) è caratteristico di molte molecole.

In modo analogo si spiegano la struttura e il legame dell'ammoniaca (NH_3). Si possono costruire tre MO combinando linearmente l'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno con ciascuno degli orbitali $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ degli elettroni di valenza dell'azoto; ne risulta una struttura a piramide trigonale.

2.18.1. Il legame del carbonio

Lo studio dei composti del carbonio offre l'esempio più interessante della potenzialità dell'ibridazione nella costruzione di legami direzionali che interpretano correttamente la struttura spaziale delle molecole. La configurazione elettronica dello stato atomico fondamentale è $(1s)^2$ $(2s)^2(2p)^2$, dunque il carbonio dovrebbe avere solo due elettroni di valenza, i $2p$; nel par. 2.9.1 si sono discussi i termini spettrali cui dà origine. Non consideriamo il ruolo dei due elettroni $1s$, prossimi al nucleo, che non contribuiscono al legame. La promozione di un elettrone $2s$ a un livello $2p$ richiede un'energia relativamente piccola, che può essere sovracompensata nella formazione dei legami chimici, e la configurazione $2s2p^3$ è quella di riferimento. Per costruire i MO conviene partire, anziché dai quattro orbitali puri $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, da quattro loro opportune combinazioni lineari:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = a_i 2s + b_i 2p_x + c_i 2p_y + d_i 2p_z \quad (i = 1, 2, 3, 4) \tag{2.113}$$

Questi sono gli *orbitali atomici ibridi* dell'atomo di carbonio.

I coefficienti della combinazione lineare vengono scelti in modo da ottenere orbitali ibridi orientati nello spazio secondo le direzioni dei legami note sperimentalmente e in modo da dare la massima sovrapposizione con gli orbitali degli atomi che al carbonio si legano. Vediamo alcuni esempi.

Il metano (CH_4) ha struttura tetraedrica col carbonio al centro e gli atomi di idrogeno ai vertici; i quattro legami sono equivalenti. Gli orbitali atomici ibridi adattati alla simmetria del tetraedro sono, a parte la normalizzazione:

$$\begin{aligned} \varphi_1(\mathbf{r}) &= 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z \\ \varphi_2(\mathbf{r}) &= 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z \\ \varphi_3(\mathbf{r}) &= 2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z \\ \varphi_4(\mathbf{r}) &= 2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z \end{aligned} \tag{2.114}$$

Questi sono detti appunto *orbitali tetraedrici* e li si indica con sp^3; i coefficienti dei tre orbitali p sono proporzionali ai coseni direttori del vettore lungo il quale l'orbitale ibrido è orientato: φ_1 è massima nella direzione definita dal vettore di coordinate (1,1,1); φ_2 nella direzione del vettore di coordinate $(1, -1, -1)$ e così via. È facile verificare che gli angoli fra ogni coppia di vettori è $109°28'$, appunto come fra il centro e i vertici di un tetraedro regolare. Associando in una combinazione lineare ognuno di questi orbitali ibridi all'orbitale $1s$ dell'idrogeno posto

sul vertice corrispondente si hanno 4 MO di tipo σ, ciascuno dei quali, tenendo conto dello spin, può ospitare due elettroni (spin antiparalleli). Il legame tetraedrico si ritrova anche nel CCl_4, nell'etano (C_2H_6), nel carbonio solido nella struttura del diamante, nel germanio, nel silicio ecc. Il legame σ è caratteristico delle molecole organiche sature. Ha simmetria di rotazione (assiale) intorno all'asse del legame, e per questo spiega la rotazione libera, o quasi libera (librazione) di una parte della molecola rispetto all'altra parte in molecole come l'etano (H_3C-CH_3).

Si hanno altre possibili forme di ibridazione, adatte a descrivere molecole con altre simmetrie. L'etilene (C_2H_4), ad esempio, è una molecola insatura nella quale ciascuno degli atomi di carbonio si trova al centro di un triangolo, ai cui vertici stanno due atomi di idrogeno e l'altro carbonio. Una struttura del genere è ben descritta da una ibridazione trigonale (sp^2):

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= 2s + \sqrt{2}\, 2p_x \\
\varphi_2 &= 2s - \sqrt{\frac{1}{2}}\, 2p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}\, 2p_y \\
\varphi_3 &= 2s - \sqrt{\frac{1}{2}}\, 2p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}\, 2p_y \\
\varphi_4 &= 2p_z
\end{aligned}$$

I primi tre hanno una caratteristica direzionale marcata, formando fra di loro angoli di 120°; con essi e con l'orbitale $1s$ dell'idrogeno si costruiscono tre MO di tipo σ (fig. 2.30a). Il quarto orbitale del carbonio, non ibridato, perpendicolare al piano della molecola, forma un legame aggiuntivo di tipo π con l'orbitale $2p_z$ dell'atomo di carbonio adiacente, cosìche la coppia è unita da un doppio legame (C=C) (fig. 2.30b). Il doppio legame a differenza del legame semplice non ha simmetria assiale, perché è formato da un legame σ e da un legame π, che ha solo due piani di simmetria ortogonali che contengono l'asse (cfr. fig. 2.26). Esso presenta rigidità torsionale, perché torcendo un radicale CH_2 rispetto all'altro si riduce la sovrapposizione fra i due orbitali $2p_z$ che formano il MO di tipo π. Queste sono caratteristiche generali dei legami insaturi.

Nell'acetilene (C_2H_2) si hanno solo due orbitali atomici ibridi, che con l'orbitale $1s$ di ciascuno degli atomi di idrogeno formano due MO di tipo σ, a un angolo di 180°, oltre a un legame C-C di tipo σ; gli altri due orbitali $2p$ non ibridi danno il legame π fra i due atomi di

carbonio e ospitano due coppie di elettroni, così che si ha un triplo legame C≡C, anch'esso rigido.

FIGURA 2.30
Orbitali molecolari ibridi dell'etilene. a: ibridazione sp^2 e legame σ fra gli atomi di carbonio; b: legame π

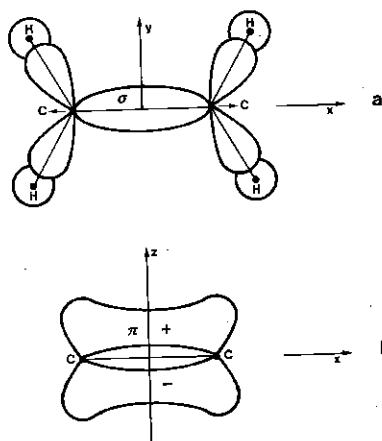
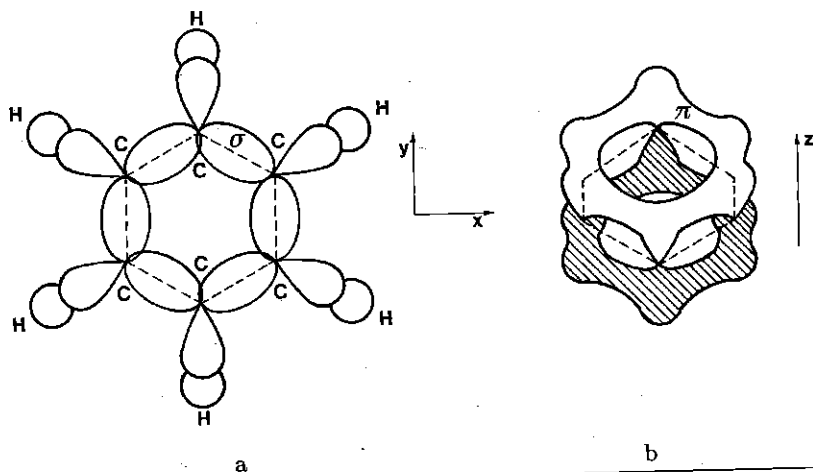



FIGURA 2.31
Orbitali molecolari ibridi del benzene. a: legami σ localizzati; b: legami π non localizzati

La molecola del benzene (C_6H_6), planare, ha struttura esagonale; anch'essa è interpretata sulla base dell'ibridazione trigonale (sp^2). In figura 2.31a sono mostrati schematicamente i tre legami σ. Il doppio legame fra coppie alternate di atomi di carbonio, anche per ragioni di simmetria, non deve essere considerato come localizzato; i sei elettroni nei MO di tipo π sono in un certo senso liberi di muoversi su tutti i sei atomi di C dell'anello benzenico (fig. 2.31b). A ciò si deve l'alto valore della suscettività diamagnetica della molecola.

La valenza direzionale può essere interpretata anche – con qualche eccezione – nello schema di Heitler-London.

2.19
Il moto dei nuclei

L'approssimazione di Born-Oppenheimer ha consentito la separazione dell'equazione di Schrödinger per la molecola nel suo insieme in una equazione per i soli elettroni e in una per i soli nuclei; quest'ultima [2.97] a sua volta dipende dal livello d'energia del sistema di elettroni, quindi si ha un'equazione di Schrödinger nucleare per ogni stato elettronico nel quale la molecola è legata. Per risolverla più facilmente è conveniente introdurre qualche altra approssimazione.

Il moto della molecola consiste nel moto di traslazione del baricentro e nel moto dei nuclei rispetto al baricentro; la separazione dei moti si fa rigorosamente e l'interesse per il moto del baricentro rientra nella meccanica statistica e nella teoria cinetica dei gas (par. 1.6). Consideriamo quindi il moto dei nuclei rispetto al baricentro della molecola e limitiamoci ancora alle molecole biatomiche; supponiamo inoltre, per semplicità, che lo spin e il momento angolare orbitale degli elettroni siano nulli, come accade nello stato fondamentale di diverse molecole. Il moto dei nuclei consiste in rotazioni rispetto ad un asse principale d'inerzia ortogonale all'asse molecolare e in oscillazioni lungo l'asse molecolare, intorno alla distanza di equilibrio R_0. Questi due tipi di moto non sono rigorosamente disaccoppiati perché da un lato la rotazione introduce una distorsione centrifuga che altera il momento di inerzia e dall'altro l'oscillazione, se il potenziale non è rigorosamente armonico, modifica la distanza internucleare di equilibrio (par. 1.6.5).

Trascurando, in prima approssimazione, queste correzioni, la soluzione della [2.97] si riduce alla soluzione di due equazioni, una per la rotazione di un rotatore rigido, di momento di inerzia $I = M_{rid}R_0^2$, l'altra per l'oscillazione di una massa ridotta $M_{rid} = M_A M_B/(M_A + M_B)$, nel potenziale $U_i^{el}(R) \equiv E_{R,i} + V(R)$; M_A ed M_B sono le masse dei due

nuclei, $E_{R,i}$ è l'energia degli elettroni nello stato i, $V(R)$ è l'energia repulsiva internucleare.

L'energia totale della molecola è, con buona approssimazione, la somma di tre contributi: l'energia elettronica $U_i^{el}(R_{0_i})$ (includendo la repulsione internucleare) nella configurazione di equilibrio dello stato elettronico che si considera, l'energia vibrazionale $E_{i,n}^{vibr}$ e l'energia rotazionale $E_{i,K}^{rot}$:

$$E^{tot} = U_i^{el}(R_{0_i}) + E_{i,n}^{vibr} + E_{i,K}^{rot} \qquad [2.115]$$

Gli indici i, n e K corrispondono ai numeri quantici elettronico, vibrazionale e rotazionale. Vedremo che in generale $U^{el} \approx$ 1-5 eV è circa due ordini di grandezza maggiore di $E^{vibr} \approx$ 0,1-0,01 eV, e questo a sua volta è circa due ordini di grandezza maggiore di $E^{rot} \approx 10^{-3}$-10^{-4} eV; qualitativamente il quadro complessivo della distribuzione dei livelli energetici molecolari è il seguente: le vibrazioni dei nuclei separano ciascuno dei livelli elettronici in una serie di livelli abbastanza vicini, le rotazioni a loro volta separano ognuno dei livelli precedenti in una serie di livelli fittamente distribuiti.

2.19.1. Gli stati rotazionali

L'esistenza delle rotazioni molecolari si manifesta nel calore specifico dei gas poliatomici, superiore a quello dei gas monoatomici (par. 1.6.3); la quantizzazione degli stati rotazionali ha effetti evidenti sulla dipendenza dalla temperatura del calore specifico dell'idrogeno (par. 1.9.1). Gli effetti più vistosi riguardano la spettroscopia molecolare.

L'equazione di Schrödinger per la molecola biatomica, assimilata a un rotatore rigido di momento d'inerzia $I = M_{rid}R_0^2$ rispetto all'asse principale, si scrive, in coordinate sferiche:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2I}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\varphi_{K,K_z}^{rot}(\theta,\phi) &= \\ = E_K^{rot}\,\varphi_{K,K_z}^{rot}(\theta,\phi) \end{aligned} \qquad [2.116]$$

Gli indici K e K_z sono i numeri quantici del momento angolare e della sua componente z; si è usato il simbolo K invece di J per evitare confusioni con il momento angolare totale elettronico. La [2.116] si ottiene dalla [2.97] separando le variabili angolari e le variabili radiali. Gli autovalori dell'energia sono:

$$E_K^{rot} = K(K+1)\,\frac{\hbar^2}{2I} \equiv hBK(K+1) \quad (K = 0, 1, 2, ...) \qquad [2.117]$$

B è detta la costante rotazionale. Le autofunzioni, le armoniche sferiche $Y_{K,K_z}(\theta, \phi)$, sono $(2K+1)$ volte degeneri, in relazione ai diversi possibili valori di K_z.

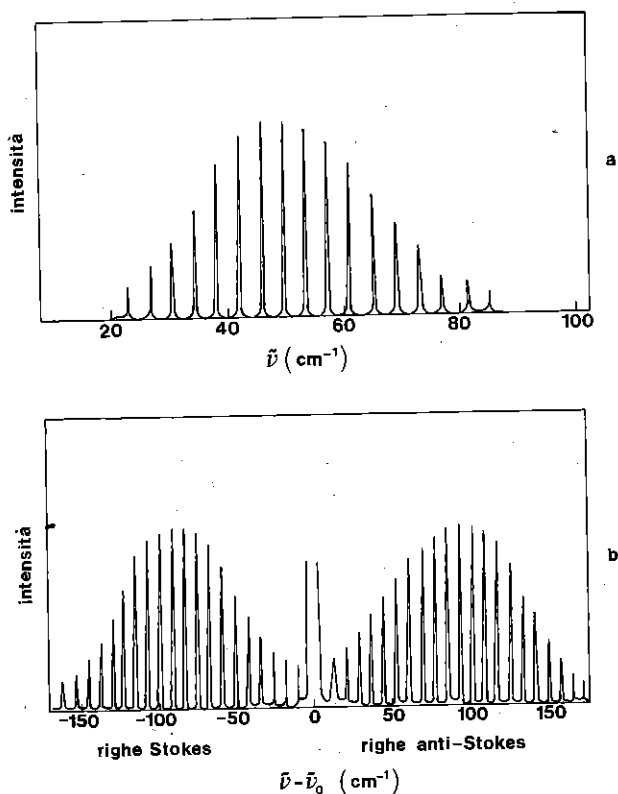
La separazione fra uno stato rotazionale e quello che lo precede è:

$$\Delta E_K^{rot} = E_K^{rot} - E_{K-1}^{rot} = \frac{\hbar^2}{I} K = 2hBK \tag{2.118}$$

Valori tipici di $\hbar^2/2I$ sono dell'ordine di 10^{-3}-10^{-4} eV, e questo è l'ordine di grandezza della separazione fra i primi livelli rotazionali. Le transizioni fra stati rotazionali adiacenti di conseguenza corrispondono a fotoni di energia $K \cdot (10^{-3} - 10^{-4})$ eV. L'interazione con la radiazione elettromagnetica ha luogo con alta probabilità se la molecola ha un momento di dipolo elettrico permanente (ad esempio HCl); le regole di selezione sono analoghe a quelle degli stati elettronici:

$$\Delta K = \pm 1, \quad \Delta K_z = 0, \pm 1 \quad (\text{se } \Lambda = 0) \tag{2.119}$$

Lo spettro rotazionale puro appare quindi come una serie di righe equidistanziate in frequenza nella regione spettrale delle microonde; dalla misura di $\Delta\nu$ si risale al valore del momento d'inerzia, quindi, note le masse nucleari, della distanza di equilibrio R_0. La precisione con cui si misurano le frequenze è tale che, lavorando su isotopi diversi, si ricava la variazione del momento d'inerzia $I = M_{rid}R_0^2$ (R_0 non dipende dalle masse) e da questa si risale alla differenza di massa fra gli isotopi; l'accuratezza che si raggiunge è confrontabile con quella che si ottiene da misure di spettrometria di massa. Un tipico spettro di assorbimento rotazionale puro è mostrato nella figura 2.32a. L'intensità relativa delle righe dipende dalla probabilità di transizioni tra gli stati adiacenti e dalla popolazione dei vari livelli, ossia dal numero medio di molecole che occupano i vari livelli. Si può dimostrare che la probabilità di transizione decresce gradualmente al crescere di K, verso un valore costante, mentre la popolazione di un livello è proporzionale alla sua degenerazione e al fattore di Boltzmann $\exp(-\beta E_K^{rot})$ (cap. 1). Il gioco relativo di tutti questi fattori permette di interpretare l'andamento delle intensità delle righe al variare di K. Ricordiamo che esse rappresentano transizioni solo fra stati rotazionali diversi della molecola, restando invariato lo stato elettronico e quello vibrazionale. I livelli rotazionali delle molecole che non hanno dipolo elettrico, e in particolare delle molecole biatomiche omonucleari, sono studiati tramite l'effetto Raman (par. 2.12.1); per $\Lambda = 0$, le regole di selezione per lo spostamento Raman Stokes o anti-Stokes sono $\Delta K = \pm 2$. La forma di uno spettro Raman tipico è mostrata nella figura 2.32b.

FIGURA 2.32
a: Spettro di assorbimento rotazionale puro ($\Delta K = \pm 1$); b: spettro Raman rotazionale ($\Delta K = \pm 2$); la riga centrale è dovuta alla diffusione elastica della radiazione monocromatica incidente, di frequenza ν_0 ($1\text{cm}^{-1} \approx 0{,}12$ meV)

2.19.2. Gli stati vibrazionali

Separata l'equazione per la parte angolare [2.116], e trascurando un termine di interazione con le rotazioni, si ottiene, per la funzione radiale $R(R)$, l'equazione di Schrödinger per una particella di massa uguale alla massa ridotta nel potenziale $U_i^{el}(R)$ dato dalla somma dell'energia elettronica e del potenziale internucleare:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M_{rid}}\frac{d^2}{dR^2}+U_i^{el}(R)\right\}R_{i,n}(R)=E_{i,n}^{vibr}R_{i,n}(R) \tag{2.120}$$

La forma di $U_i^{el}(R)$ per uno stato elettronico i-esimo legato è del tipo illustrato nella figura 2.24 per l'H_2^+: per $R \to 0$ la curva sale perché domina la repulsione coulombiana internucleare, presenta un minimo per $R = R_0$, quindi tende alla somma delle energie degli atomi separati per $R \to \infty$ [6]. Il minimo è più marcato se i rappresenta lo stato fondamentale, meno profondo negli stati elettronici eccitati legati.

Consideriamo ora solo lo stato elettronico fondamentale e lasciamo cadere l'indice i. Nota la dipendenza da R dell'energia elettronica $E^{el}(R)$ che entra in $U^{el}(R)$ – in linea di principio la si calcola come indicato nel par. 2.16 per la molecola d'idrogeno – è possibile risolvere la [2.120] con metodi numerici. La $U^{el}(R)$ è ben approssimata dalla funzione empirica:

$$\begin{aligned} U^{el}(R) &= E^{el}(R\to\infty)+D[e^{-2a(R-R_0)}-2e^{-a(R-R_0)}]\equiv \\ &\equiv E^{el}(R\to\infty)+U_M(R) \end{aligned} \tag{2.121}$$

$U_M(R)$ è nota come curva di Morse (fig. 2.33), $E^{el}(R\to\infty)$ è l'energia dei due atomi separati; R_0, D ed a sono costanti che dipendono dalla molecola considerata; ad esempio, per lo stato elettronico fondamentale, nello iodio (I_2) si trova $R_0 = 2,66$ Å e $D = 1{,}56$ eV, nell'acido cloridrico $R_0 = 0,74$ Å e $D = 4{,}75$ eV.

In prima approssimazione, tenendo conto del fatto che l'ampiezza delle oscillazioni intorno al punto di minimo è piccola, conviene sviluppare $U_M(R)$ intorno al minimo, ossia approssimare la curva di Morse con una parabola, come è mostrato nella figura 2.33. La [2.121] diventa così l'equazione di Schrödinger di un oscillatore lineare armonico:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M_{rid}}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{1}{2}C(R-R_0)^2\right\}R_n(R)=E_n^{vibr}R_n(R) \tag{2.122}$$

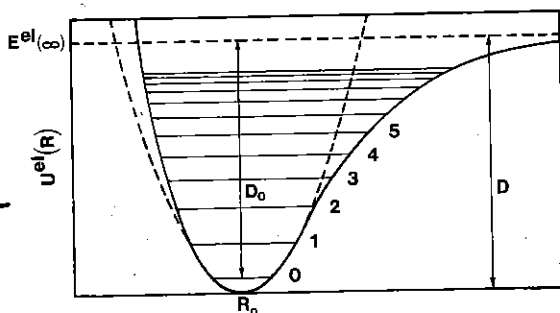
dove C è la costante di forza, data dalla curvatura di $U^{el}(R)$ nel punto $R = R_0$. Le autofunzioni sono espresse tramite i polinomi di Hermite

[6] Alle piccole distanze, a causa delle shell interne, si ha anche una forte repulsione dovuta alla sovrapposizione degli orbitali atomici; essa può essere vista come una conseguenza del principio di Pauli: gli elettroni non possono occupare solo MO leganti, pena la violazione del principio di esclusione.

centrati su R_0 e gli autovalori, non degeneri, sono:

$$E_n^{vibr} = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, ...) \tag{2.123}$$

$\nu_0 = (C/M_{rid})^{1/2}/2\pi$ è la frequenza classica propria dell'oscillatore e n è il numero quantico vibrazionale; se l'energia vibrazionale supera l'energia di legame D la molecola si dissocia, quindi in una molecola esiste un numero finito di stati vibrazionali associati ad ogni livello elettronico. Nella realtà si procede in modo inverso: ν_0 è ricavata dai dati spettroscopici e serve per ricostruire la curva di Morse.

FIGURA 2.33
Curva di Morse e livelli vibrazionali di una molecola biatomica. I numeri indicano il numero quantico vibrazionale; la parabola tratteggiata dà l'approssimazione armonica del potenziale

L'approssimazione adottata è soddisfacente per piccoli valori di n; per n crescente il potenziale reale si discosta dall'andamento parabolico e i livelli si infittiscono, ossia la separazione fra due livelli adiacenti diventa via via inferiore a $h\nu_0$ (fig. 2.33); non tratteremo esplicitamente queste correzioni anarmoniche.

Lo stato vibrazionale più basso ha energia $1/2\ h\nu_0$ (questa si chiama energia di punto zero), di conseguenza il valore minimo dell'energia molecolare rispetto all'energia degli atomi separati non è $U^{el}(R_0) - E^{el}(R \to \infty)$ ma $U^{el}(R_0) - E^{el}(R \to \infty) + 1/2\ h\nu_0$; l'energia di dissociazione allora è leggermente inferiore alla profondità D della buca di potenziale, ossia è $D_0 = D - 1/2\ h\nu_0$.

L'energia totale della molecola è, nei limiti delle approssimazioni introdotte,

$$E_{i,n,K} = [U_i^{el}(R_{0_i}) - E^{el}(R \to \infty)] + E_{i,n}^{vibr} + E_{i,K}^{rot} =$$
$$= [U_i^{el}(R_{0_i}) - E^{el}(R \to \infty)] + h\nu_{0,i}\left(n + \tfrac{1}{2}\right) + hB_iK(K+1) \quad [2.124]$$

L'indice i è ancora riferito all'i-esimo livello elettronico; la frequenza propria ν_0 dell'oscillatore dipende da i, perché stati elettronici diversi hanno livelli $U_i^{el}(R)$ con curvature diverse intorno al punto di equilibrio; nello stato elettronico fondamentale la curvatura è maggiore che negli stati eccitati, ed è maggiore anche ν_0.

Molecole poliatomiche. Una molecola formata da N atomi ha $3N$ gradi di libertà, tre di questi riguardano il moto traslatorio del baricentro, altri tre le rotazioni intorno agli assi principali di inerzia (due soli se la molecola è lineare) e $3N-6$ descrivono le oscillazioni intorno alle posizioni di equilibrio. Nell'approssimazione armonica (piccole oscillazioni) lo stato di moto complicato di questi oscillatori accoppiati è descritto dalla sovrapposizione di $3N-6$ *vibrazioni normali*, ciascuna delle quali caratterizzata da una frequenza propria. Alcune di queste frequenze coincidono se la molecola ha simmetria appropriata. L'energia di ogni vibrazione normale è quantizzata e ogni oscillatore armonico normale dà luogo a effetti spettroscopici indipendenti.

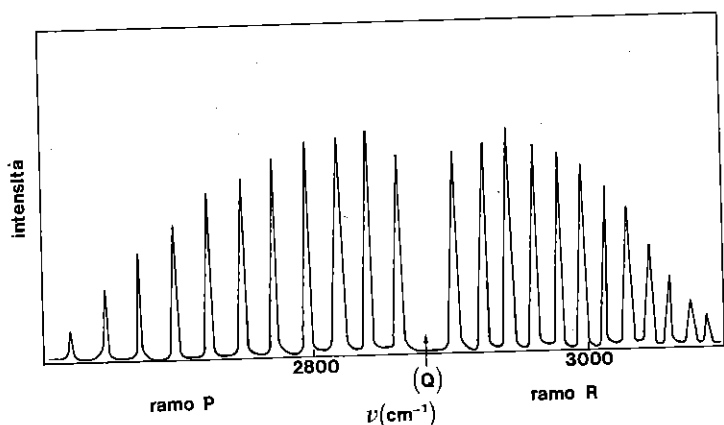
2.19.3. Le transizioni fra stati vibrazionali

Consideriamo inizialmente le transizioni che non coinvolgono un cambiamento dello stato elettronico, quindi, in pratica, transizioni all'interno dello stato elettronico fondamentale. Le regole di selezione fra stati vibrazionali per l'interazione con la radiazione elettromagnetica sono quelle che valgono per l'oscillatore armonico: $\Delta n = \pm 1$; la differenza di energia corrispondente è $\Delta E^{vibr} = h\nu_0$. Tenendo conto dell'anarmonicità si otterrebbero regole di selezione meno rigide, con una piccola probabilità anche per transizioni con $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ ecc., alle quali corrispondono righe spettrali di intensità molto debole. Ricordiamo che per le molecole non polari la probabilità di transizione è comunque trascurabile (frequenze otticamente inattive), quindi occupiamoci esclusivamente delle transizioni vibrazionali permesse nelle molecole polari.

A temperature non molto elevate le molecole occupano prevalentemente il livello vibrazionale fondamentale; infatti la probabilità di occupazione di stati eccitati decresce come $\exp(-nh\nu_0/kT)$ e, se $h\nu_0 \gg kT$, l'esponenziale è molto piccolo. A questo fatto è dovuto il trascu-

rabile contributo vibrazionale al calore specifico delle molecole (parr. 1.6.3 e 1.9.2). Nei gas molecolari in equilibrio termico di conseguenza si osservano prevalentemente transizioni in assorbimento dallo stato fondamentale ($n = 0$) al primo stato vibrazionale eccitato ($n = 1$). Gli stati rotazionali invece, spaziati di un'energia inferiore all'energia media termica ($\approx kT$), sono popolati, di conseguenza la transizione fra i due stati vibrazionali coinvolge anche un cambiamento fra gli stati rotazionali, in generale rispettando ancora (per la conservazione del momento angolare del fotone nella transizione) la regola di selezione $\Delta K = \pm 1$; le frequenze della radiazione assorbita sono date dalle relazioni:

$$\begin{aligned} h\nu &= -(E^{vibr}_{n=0} + E^{rot}_{K}) + (E^{vibr}_{n=1} + E^{rot}_{K-1}) = \\ &= h\nu_0 - 2hBK \\ h\nu &= -(E^{vibr}_{n=0} + E^{rot}_{K}) + (E^{vibr}_{n=1} + E^{rot}_{K+1}) = \\ &= h\nu_0 + 2hB(K+1) \end{aligned} \tag{2.125}$$

FIGURA 2.34
Spettro di assorbimento rotovibrazionale dell'acido cloridrico isotopicamente puro ($^1H\ ^{35}Cl$). Il ramo P corrisponde a $\Delta n = 1$, $\Delta K = -1$, il ramo R a $\Delta n = 1$, $\Delta K = +1$

Le righe di assorbimento che corrispondono alla prima relazione, ugualmente intervallate in frequenza, appartengono al cosiddetto ramo P; quelle che corrispondono alla seconda relazione appartengono al ramo

detto R. In alcuni casi, se lo stato elettronico fondamentale non è uno stato Σ, è permessa anche la transizione $\Delta K = 0$ (ramo Q) (fig. 2.34). Le intensità relative sono ancora determinate dalla degenerazione dei livelli e soprattutto dalla popolazione degli stati rotazionali di partenza. Questo tipo di spettro si chiama *roto-vibrazionale* e cade nella regione infrarossa.

2.20
Gli spettri elettronici e il principio di Franck-Condon

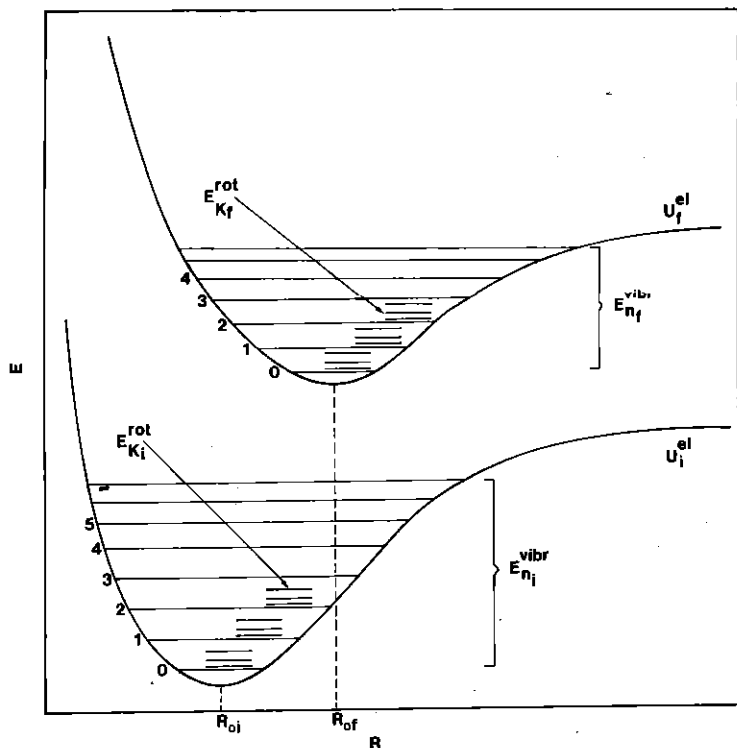
Una transizione fra stati elettronici coinvolge anche il cambiamento dello stato vibrazionale e rotazionale della molecola. Per questo gli spettri elettronici sono complessi; essi appaiono come gruppi di bande abbastanza larghe nella regione visibile e u.v. dello spettro ma, con una buona risoluzione, le bande mostrano di essere composte da righe molto fitte.

Consideriamo ancora molecole biatomiche; la figura 2.35 schematizza i vari contributi all'energia. La frequenza della radiazione emessa o assorbita nella transizione fra uno stato iniziale (i) e uno stato finale (f) è:

$$\begin{aligned} h\nu &= U_i^{el}(R_{0i}) - U_f^{el}(R_{0f}) + E_{n_i}^{vibr} - E_{n_f}^{vibr} + E_{K_i}^{rot} - E_{K_f}^{rot} = \\ &= U_i^{el}(R_{0i}) - U_f^{el}(R_{0f}) + \left(n_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i - \left(n_f + \frac{1}{2}\right)h\nu_f + \\ &\quad + hB_iK_i(K_i+1) - hB_fK_f(K_f+1) \end{aligned} \qquad [2.126]$$

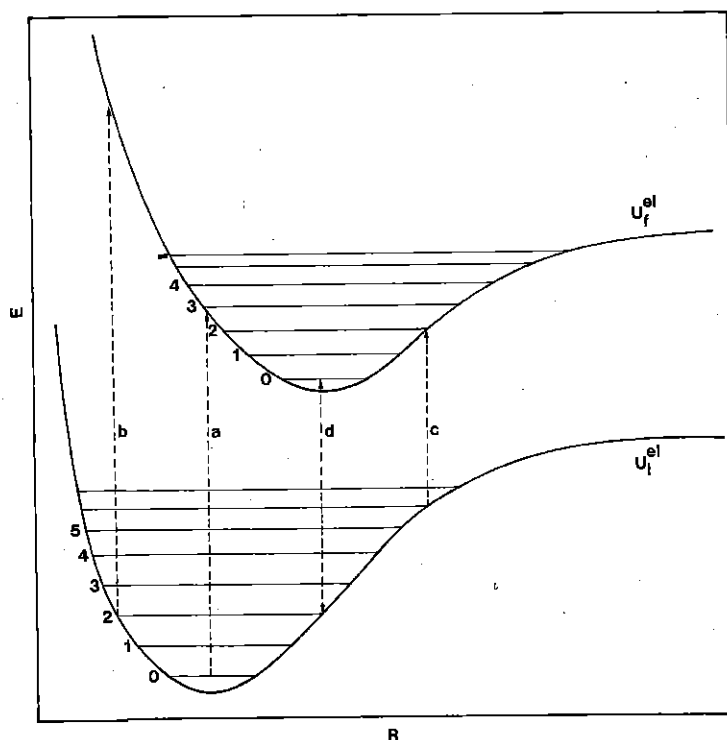
Notiamo che la variazione dell'energia elettronica va calcolata dalla differenza fra i valori minimi dell'energia dei due stati elettronici; dalla figura si vede che tali minimi si trovano in generale a valori diversi della distanza internucleare ($R_{0i} \neq R_{0f}$). Anche la curvatura delle due funzioni U^{el} intorno ai minimi è diversa, di conseguenza $\nu_i \neq \nu_f$; in generale è $\nu_i > \nu_f$ se i rappresenta lo stato elettronico fondamentale. Infine alla differenza delle distanze intenucleari di equilibrio nei due stati elettronici corrisponde una differenza dei momenti di inerzia della molecola, quindi una differenza delle costanti rotazionali ($B_i \neq B_f$).

Ogni banda è associata, per una data transizione elettronica, a una coppia definita di valori n_i ed n_f, mentre i numeri quantici rotazionali cambiano rispettando le regole di selezione; cambiando la coppia n_i ed n_f si ha un'altra banda, così che complessivamente alla stessa transizione elettronica corrisponde una serie di bande.

FIGURA 2.35
Livelli vibrazionali e rotazionali associati al livello elettronico fondamentale $\mathcal{U}_i^{el}$ (curva inferiore) e a un livello elettronico eccitato $\mathcal{U}_f^{el}$ (curva superiore). I numeri indicano il numero quantico vibrazionale; i livelli più fitti sono i livelli rotazionali, dei quali non è indicato il numero quantico K. Le spaziature relative non sono in scala; sia i livelli vibrazionali che quelli rotazionali sono più fitti (meno spaziati) di quanto indicato

Regole di selezione. Fra gli stati elettronici molecolari vale ancora la regola $\Delta S = 0$, nel limite in cui è trascurabile l'interazione spin-orbita; inoltre si devono rispettare altre regole su $\Delta\Lambda$ e sulla simmetria per riflessione e per inversione (se la molecola è omonucleare). Per gli stati rotazionali, nell'approssimazione delle transizioni di dipolo elettrico, vale ancora la regola $\Delta K = 0, \pm 1$, con l'esclusione $K_i = K_f = 0$.

Per gli stati vibrazionali invece non esistono regole di selezione, perché gli oscillatori armonici nello stato i e nello stato f sono soggetti a un potenziale differente, a causa della diversa curvatura di U_i^{el} e di U_f^{el}.

Le probabilità di transizione vanno calcolate esplicitamente caso per caso. Esiste però un principio basato su un modello semiclassico, che serve come criterio guida per individuare le transizioni più probabili; esso è stato formulato nel 1925 da James Franck e giustificato qualche anno dopo da Edward Uhler Condon, e da questi due fisici prende il nome.

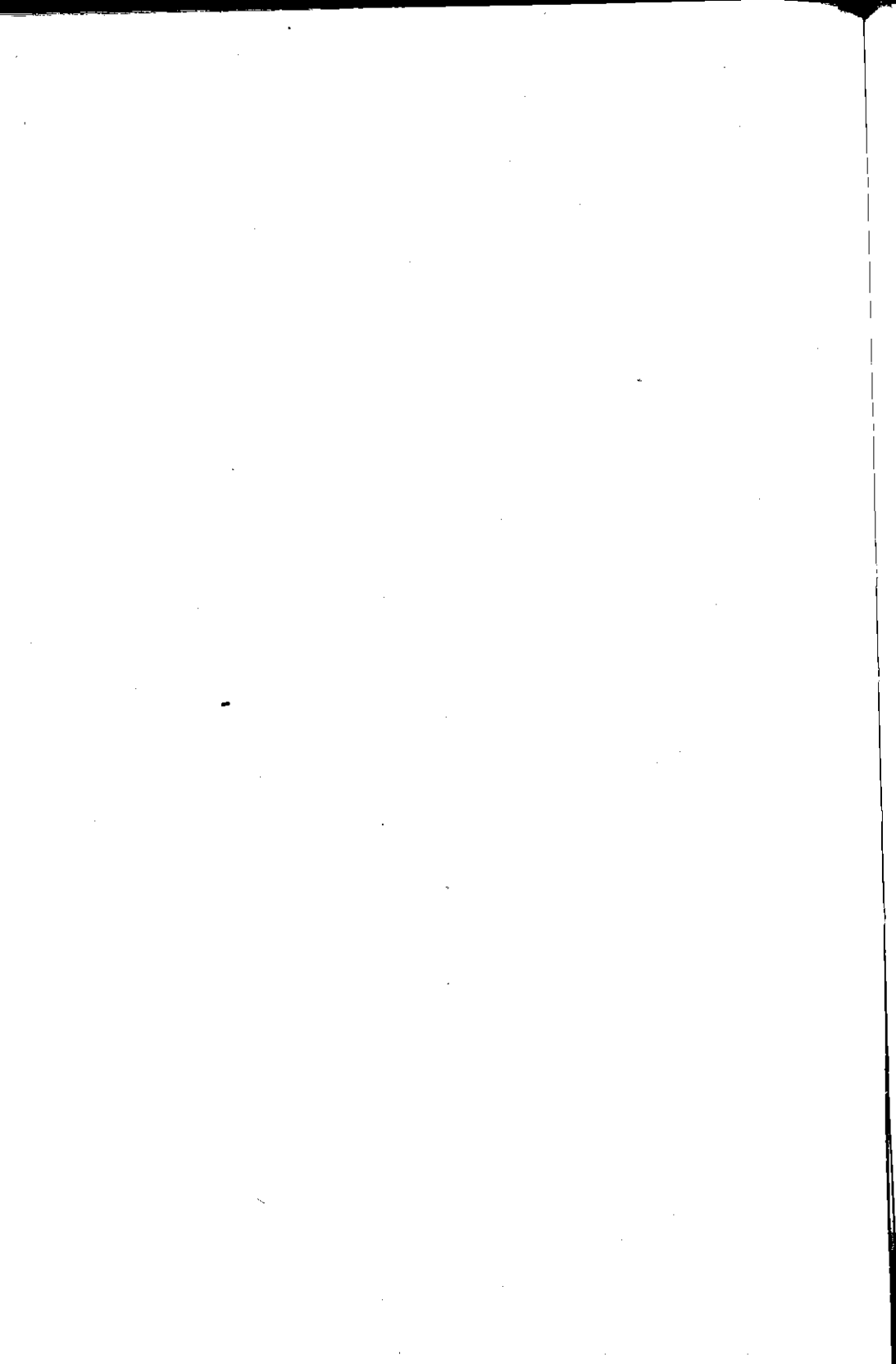
FIGURA 2.36
Transizioni elettroniche secondo il principio di Frank-Condon. a: assorbimento dallo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico fondamentale; b: assorbimento a un valore elevato dell'energia dello stato elettronico eccitato; sarà seguito dalla dissociazione della molecola; c: assorbimento da uno stato vibrazionale con n elevato; d: emissione dallo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico eccitato; la stessa transizione si può avere in assorbimento

Cerchiamo di visualizzare il principio di Franck-Condon servendoci di un diagramma dove sono indicate le curve di due stati elettronici e

i relativi livelli vibrazionali (fig. 2.36). L'intervallo di tempo durante il quale ha luogo la transizione elettronica è dell'ordine di 10^{-16} secondi, mentre il periodo di oscillazione dei nuclei nella molecola è dell'ordine di 10^{-14} secondi, ossia molto maggiore; di conseguenza la posizione dei nuclei durante la transizione elettronica resta praticamente immutata ($R_i \approx R_f$). Nella figura si rappresenta questo fatto con una *transizione verticale*. Per individuare le transizioni verticali più probabili si tiene conto di una seconda condizione: la velocità con cui i nuclei vibrano non deve cambiare apprezzabilmente durante la transizione. Una transizione verticale attraversa vari livelli vibrazionali, ai quali, essendo $R_f = R_i$ fissato, corrispondono diversi stati di moto dei nuclei; l'energia cinetica vibrazionale classica è visualizzata dalla distanza, in verticale, fra il livello vibrazionale e la curva che dà l'energia elettronica; fra i livelli attraversati il livello vibrazionale finale più probabile è quello che mantiene approssimativamente la stessa energia che si ha nel livello iniziale (ossia la stessa distanza dalla curva elettronica).

Si aggiunga che, seguendo il modello classico, nei livelli vibrazionali eccitati (n grande) è più probabile che i nuclei si trovino a uno dei due estremi dell'oscillazione, ossia o alla distanza minima o alla massima, dove la velocità si annulla e si inverte; nella figura questo è rappresentato dai punti di intersezione fra livelli vibrazionali e livelli elettronici; nello stato fondamentale ($n = 0$) invece dalla forma dell'autofunzione quantistica si vede che è massima la probabilità che i nuclei si trovino alla distanza di equilibrio R_{0i} ed R_{0f}. Tenendo conto di tutte queste condizioni si vede che le transizioni più probabili sono del tipo di quelle verticali indicate nella figura 2.36: dallo stato vibrazionale fondamentale allo stato vibrazionale al punto di incrocio con la curva elettronica (transizioni a e b) o tra due stati vibrazionali che hanno i punti di incrocio sulla stessa verticale (transizioni c e d). Quantisticamente queste condizioni corrispondono alla massima sovrapposizione fra le autofunzioni dello stato iniziale e dello stato finale.

Nei gas a temperature non elevate le molecole si trovano nello stato vibrazionale fondamentale ($n = 0$) dello stato elettronico fondamentale, così che le transizioni che si osservano in assorbimento sono del tipo indicato con a; ad esse è sovrapposta, come si è detto, la struttura fine dovuta alle transizioni fra stati rotazionali.

Una molecola in uno stato vibrazionale eccitato ($n > 0$) in genere perde energia per urti anelastici e si porta in tempi brevi allo stato vibrazionale fondamentale ($n = 0$). Quando questo accade in uno

stato elettronico eccitato, successivamente, nello schema descritto dalla figura 2.36b, si ha una transizione radiativa allo stato elettronico fondamentale (fluorescenza), come indicato dalla transizione *d*.

3
Introduzione alla fisica dello stato solido

3.1
Proprietà generali dei solidi

Già nel 1690 Christiaan Huygens (1629-1695) si era reso conto che la forma regolare dei cristalli è correlata con le loro proprietà fisiche ed aveva scoperto la birifrangenza della calcite e del quarzo. Due secoli più tardi Woldemar Voigt affermava che nella fisica dei cristalli "la musica delle leggi fisiche suona con pienezza le sue ricche corde come in nessun'altra area della fisica". A Pierre Curie (1859-1906) si devono i primi successi sistematici nel correlare le proprietà fisiche dei cristalli alle loro proprietà di simmetria; "la dissimmetria crea il fenomeno" fu la sua idea guida. A questa ricchezza, che in oltre un secolo si è ampliata enormemente, si deve il fascino e l'interesse pratico, ma anche la complessità della fisica dello stato solido. È nostro compito tentare di inquadrare la vasta fenomenologia in una visione unitaria, nel quadro dei concetti e dei metodi della fisica contemporanea e, in particolare, mostrare il ruolo essenziale giocato dalla simmetria.

In questo capitolo ci occuperemo della derivazione di alcune proprietà fondamentali dei solidi a partire da una descrizione microscopica, seguendo le tracce della *Teoria quantistica dei solidi*; si tratta di un corpo di conoscenze che si fondano sulla utilizzazione congiunta della meccanica quantistica, dell'elettromagnetismo e della meccanica statistica, che ha raggiunto numerosi successi e ha contribuito sin dall'inizio all'affermazione della stessa meccanica quantistica.

La varietà della natura e l'ingegno dell'uomo continuano a proporre nuovi quesiti e nuove sfide, anche *sub specie* di nuovi materiali e di nuove strutture. Diamo qualche esempio. Di recente sono state realizzate le cosiddette strutture epitassiali, che si costruiscono direttamente, con i fasci molecolari, strato atomico dopo strato atomico; negli ultimi anni i superconduttori ad alta temperatura critica hanno

innalzato a temperature di 133 K, circa sei volte rispetto ai materiali tradizionali, il limite sotto il quale si ha conduzione senza resistenza; i composti costituiti a partire da quelle sfere cave di carbonio che vanno sotto il nome di fullereni hanno mostrato diverse proprietà inusuali, inclusa la superconduttività ed il magnetismo; ed ancora solidi molecolari organici hanno fornito esempi inconsueti di conduttori e di magneti.

In gran parte dei casi il grado di sviluppo della teoria dei solidi è tale da consentire di *predire* le proprietà dei nuovi composti, ossia addirittura di guidarne la progettazione a tavolino. Va inoltre sottolineato che essa consente di comprendere una grande varietà di fenomeni nuovi, che gli atomi e le molecole isolati non mostrano e che sono dovuti ad effetti cooperativi caratteristici dei solidi, quali ad esempio l'ordine magnetico e la superconduttività, già citati.

Qualche volta viceversa si incontrano problemi non completamente risolti. Resistono ad una descrizione microscopica completa anche alcuni problemi "antichi", come, ad esempio, il magnetismo dei metalli (mentre quello degli isolanti è compreso in maniera soddisfacente). L'esistenza di insuccessi parziali non sminuisce tuttavia il valore della teoria dei solidi, che si presenta nell'insieme come un vasto corpo di conoscenze coerenti.

Tenteremo di fornire una esemplificazione significativa di questa descrizione, che si è venuta delineando nel corso dell'ultimo mezzo secolo – il nocciolo originario negli anni Trenta e Quaranta – avendo come scopo quello di giustificare le proprietà sperimentali dei diversi materiali, o, se si vuole, la loro risposta a stimoli esterni. La complessità dei solidi e la conseguente ricca fenomenologia rende difficile la comprensione delle loro proprietà fisiche, ancor più che nel caso di atomi e molecole, se si parte esclusivamente dai principi primi, ancorché saldamente stabiliti. Il procedimento seguito storicamente, per questa ragione, si è basato su un continuo interscambio tra esperimenti e teoria. Così spesso i modelli si sono sviluppati a partire da un primo stadio fenomenologico, che nel confronto coi dati ha aiutato ad isolare gli aspetti fondamentali, per poi progredire verso impostazioni più rigorose. In diversi casi ci accontenteremo delle prime versioni semplici. Ogni qual volta sarà possibile, per guidare il lettore, si premetterà una succinto sommario della fenomenologia ai paragrafi che trattano le diverse proprietà, e solo dopo se ne fornirà il modello interpretativo.

I solidi sono contraddistinti da proprietà meccaniche (elasticità, plasticità), termiche (capacità, conducibilità), elettriche, ottiche, magnetiche ed altre ancora. Ad arricchire il quadro si aggiungono effetti incrociati: termoelettrici, galvanomagnetici, elettroottici ecc. Alcune

proprietà distinguono efficacemente lo stato solido dagli altri stati di aggregazione della materia – la rigidità, ad esempio – mentre altre discriminano fortemente anche all'interno dei materiali solidi – si pensi alla conducibilità elettrica, il cui valore a temperatura ambiente varia tra i $10^8(\Omega m)^{-1}$ dei migliori metalli e i $10^{-18}(\Omega m)^{-1}$ di alcuni isolanti. La loro spiegazione si può ricondurre in ultima analisi a due aspetti essenziali: alla struttura dei nuclei massivi ed alla loro dinamica vibrazionale da un lato, e alla struttura elettronica dall'altro. I due ingredienti fondamentali dei solidi d'altra parte sono questi, elettroni e nuclei.

Nei primi paragrafi discuteremo, in analogia con gli atomi e le molecole, come e fin dove si possa preservare anche per i solidi una descrizione *separata* di queste due componenti, e per ciascuna di esse nei termini di *particelle indipendenti*. Si vedrà che si può continuare ad utilizzare la trattazione statistica dei gas ideali, anche in presenza di interazioni, riconoscendo nuove entità collettive, diverse dalle particelle libere, e che si comportano come oggetti indipendenti.

Nel seguito ci limiteremo a considerare quasi esclusivamente i solidi cristallini e ad assumere la disposizione spaziale ordinata dei nuclei come un dato sperimentale. I solidi reali presentano deviazioni dall'ordine (impurezze o difetti), ed esistono anche sistemi microscopicamente disordinati, come i vetri o le leghe, ma è utile considere dapprima la struttura ideale, perfettamente ordinata. Nei materiali cristallini le proprietà fisiche intrinseche obbediscono ai principi di simmetria imposti dalla periodicità: i solidi cristallini possono essere pensati come la ripetizione periodica pressoché infinita di una cella elementare, che ha il ruolo di mattone fondamentale, nel quale compaiono i costituenti del cristallo (atomi o molecole che siano) in numero minimo. Un buon numero di fatti sperimentali riguardanti i cristalli sono condizionati profondamente dalla periodicità: l'interazione con la radiazione – la diffrazione dei raggi X o dei neutroni termici, entrambe descritte dalla legge di Bragg – oppure la forma della dispersione delle onde elastiche, che possono propagarsi solo in intervalli ristretti di frequenze, o ancora l'analoga proprietà di cui godono gli elettroni appartenenti al solido (l'esistenza delle bande di energia).

Affronteremo per primo lo studio delle proprietà degli elettroni e ricaveremo la struttura a bande dell'energia. Questa descrizione consente una classificazione dei solidi che rispecchia le differenze marcate messe in evidenza da alcune delle proprietà fisiche citate prima: la distinzione tra conduttori, semiconduttori ed isolanti elettrici, l'elevata riflettività dei primi e la trasparenza ottica degli ultimi sono esempi

immediatamente giustificabili sulla scorta di caratteristiche generali delle loro bande.

Non è difficile poi riconoscere aspetti locali della struttura elettronica che hanno forte analogia con le funzioni d'onda delle molecole (separazione tra noccioli ionici con shell chiuse ed elettroni più esterni, direzionalità o isotropia dei legami, distribuzione delle densità elettroniche intorno ai nuclei o tra di essi) e che giustificano una classificazione dei solidi in base al concetto di legame chimico. Questo concetto, che per i solidi costituisce un'approssimazione troppo grossolana, attraversa le differenti classificazioni per proprietà accennate sopra: i semiconduttori hanno come capostipiti alcuni tra i migliori esempi di solidi covalenti (silicio e germanio), ma anche composti parzialmente ionici come il GaAs sono semiconduttori; i metalli mostrano indubbiamente il legame metallico all'opera, ma nei metalli organici in aggiunta possono essere presenti sia il legame covalente, sia quello di Van der Waals, sia quello ionico; infine esistono isolanti sia tra i composti ionici (ad esempio l'NaCl), sia tra i covalenti (ad esempio il diamante), sia tra i solidi di Van der Waals (i solidi molecolari). E ancora un fenomeno fondamentale come il magnetismo appare, sì, in isolanti (ad esempio le ferriti o il fluoruro di manganese), ma anche in metalli (Fe, Ni ecc.).

Passeremo poi a considerare i nuclei, che, oltre a fornire lo sfondo (il potenziale) nel quale si muovono gli elettroni, sono dotati di una dinamica propria; in virtù della rigidità del solido questa dinamica consiste di moti collettivi delle masse, i modi normali del reticolo, che si propagano come onde nel cristallo. Vedremo che la meccanica quantistica giustifica una visione corpuscolare di queste onde vibrazionali, ossia l'esistenza dei *fononi*. Questa è una manifestazione del concetto a cui accennavamo all'inizio: invece delle particelle interagenti – i nuclei – conviene considerare entità collettive – i fononi – in prima approssimazione non interagenti; il loro ruolo nelle proprietà termiche, elettriche ed ottiche dei materiali può esser descritto con la semplice meccanica statistica dei gas quantistici.

Non ricorreremo esclusivamente al modello quantistico per giustificare le proprietà fisiche delle diverse classi di materiali; anzi, data la natura introduttiva di questo libro, cercheremo di utilizzare descrizioni semiclassiche tutte le volte che queste consentono di cogliere l'essenza dei fenomeni. Ad esempio la conducibilità ohmica dei metalli è in gran parte spiegata dal modello classico di Drude, che però non valuta correttamente alcune delle grandezze rilevanti; noi ci limiteremo ad introdurre quegli aspetti quantistici essenziali che ne correggono la stima

(la velocità quadratica media degli elettroni, ad esempio, che non può essere calcolata come in un gas classico di particelle).

Vi sono tuttavia proprietà che non possono avere spiegazione classica: un esempio clamoroso è dato dal magnetismo, cioè da quella vasta categoria di fenomeni legati sia alla comparsa di una magnetizzazione macroscopica nei solidi, anche in assenza di correnti elettriche esterne, sia all'esistenza di suscettività magnetiche, ossia di magnetizzazioni indotte da campi esterni. Per tutti questi fenomeni, la cui descrizione macroscopica si è già incontrata nel corso di elettromagnetismo, esiste addirittura un teorema, dovuto a Niels Bohr e a Johanna Hendrika Van Leeuwen, che vieta una spiegazione interamente classica: dovremo discutere i meccanismi quantistici alla loro base.

3.1.1. La descrizione quantistica

Un cristallo è un sistema formato da un numero N elevatissimo ($\approx 10^{23}$ cm^{-3}) di nuclei positivi e da un numero ancora maggiore, (per un solido semplice ZN) di elettroni. L'hamiltoniana quantistica che ne determina la dinamica contiene interazioni mutue tra tutti questi componenti, oltre alle loro energie cinetiche. In linea di principio, quindi, le funzioni d'onda che descrivono il sistema dovrebbero essere non fattorizzabili in componenti relative alle particelle individuali (e neppure in somme di funzioni fattorizzabili). Non sarebbe quindi possibile, a rigore, parlare di elettroni individuali, e neppure di nuclei individuali, in un solido, né tantomeno farne una teoria statistica nel senso che abbiamo descritto nel cap. 1.

Del resto questo problema è del tutto analogo a quello affrontato nel capitolo precedente per gli atomi a più elettroni e per le molecole. Come per queste ultime, la soluzione sta in due successive approssimazioni. La prima è quella di Born-Oppenheimer, che consente di separare la dinamica degli elettroni da quella dei nuclei, in virtù della molto maggior massa di questi ultimi. Dopo questo primo passo si tratta di individuare la configurazione d'equilibrio dei nuclei massivi, che per molti versi possono esser trattati classicamente e quindi presentano minori problemi. Per trattare gli elettroni, invece, occorre procedere alla seconda approssimazione, quella a elettroni indipendenti, nella formulazione di Hartree-Fock, che consente di recuperare significato alla funzione d'onda del singolo elettrone, tenendo in gran parte conto delle interazioni con tutti gli altri componenti per mezzo di potenziali medi. Nel caso dei metalli, in particolare, una prima approssimazione è data, sorprendentemente, dal modello dell'elettrone

libero, nel quale tutti i termini di potenziale si annullano a meno di una costante, malgrado che le interazioni fondamentali, quelle coulombiane tra nucleo ed elettrone, e tra elettrone ed elettrone, abbiano una forte dipendenza spaziale. Questo fatto sarà uno dei punti focali da discutere e giustificare.

3.1.2. L'approssimazione di Born-Oppenheimer

L'equazione di Schrödinger di tutto il cristallo si scrive a partire da una hamiltoniana formalmente identica a quella di una molecola, data dalla [2.91]. La riscriviamo qui per comodità, nel caso monoatomico, separando i termini elettronici da quelli che contengono solo operatori nucleari

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{i=1}^{n}\Big(\frac{p_i^2}{2m} - \sum_{l=1}^{N}\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}\Big) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{n}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ &\quad + \sum_{l=1}^{N}\frac{P_l^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{l\neq m=1}^{N}\frac{Z^2e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m|} \end{aligned} \qquad [3.1]$$

dove $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i}$ e $\mathbf{r}_i$ sono gli operatori momento e posizione degli n elettroni, mentre $\mathbf{P}_l = -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_l}$ ed $\mathbf{R}_l$ sono i corrispondenti operatori per gli N nuclei. La prima riga, che indicheremo complessivamente con $\mathcal{H}^e(\mathbf{r};\mathbf{R})$, dove $\mathbf{r}$ indica sinteticamente tutte le coordinate elettroniche ed $\mathbf{R}$ quelle nucleari, contiene il termine cinetico e potenziale mutuo degli elettroni, più il termine di interazione elettroni-nuclei, mentre la seconda, $\mathcal{H}^n(\mathbf{R})$, è data dall'energia cinetica e potenziale dei soli nuclei. Questa hamiltoniana, così com'è, risulta intrattabile, come si è visto nel par. 2.13, ma, se si suppone la funzione d'onda totale fattorizzabile in una $\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ elettronica per una $\Phi(\mathbf{R})$ dei nuclei (equazione [2.93]), e se si trascura il termine non adiabatico nell'equazione di Schrödinger, si ottengono due equazioni separate per Ψ e Φ. Ciò significa che si possono affrontare separatamente la dinamica degli elettroni in un reticolo di nuclei fermi, governata dall'equazione $\mathcal{H}^e(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r})$ (la [2.92]), e la dinamica dei nuclei massivi, governata dall'equazione $(\mathcal{H}^n(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}})\Phi(\mathbf{R}) = E_{tot}\Phi(\mathbf{R})$ (la [2.97]). Ricordiamo che la dipendenza da $\mathbf{R}$ della $\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ non è funzionale, ma parametrica, nel senso che l'autostato elettronico dipende dalla posizione in cui si trovano i nuclei.

Fisicamente il termine non adiabatico è almeno dell'ordine di $m/M \approx 10^{-4}$ volte l'energia cinetica per elettrone, ed è quindi trascurabile nel

calcolo dell'energia. Dal punto di vista degli elettroni, la loro dinamica veloce si adatta istantaneamente (e adiabaticamente) a quella molto più lenta dei nuclei, la cui modulazione del potenziale cristallino costituisce una debole perturbazione dipendente dal tempo sugli stati elettronici (la cosiddetta interazione *elettrone-fonone*, responsabile nei metalli sia della resistenza elettrica nello stato normale, sia della sua assenza nello stato superconduttore, sia infine del trasporto di calore). Dal punto di vista dei nuclei l'energia elettronica, che compare come un termine di potenziale attrattivo finché la distanza internucleare non si riduca tanto da provocare la sovrapposizione delle shell ioniche interne complete, contribuisce a determinare la configurazione d'equilibrio del solido, ossia la sua struttura. Inoltre fornisce la forza di richiamo sul nucleo che si allontana dalla posizione d'equilibrio, e quindi giustifica la descrizione del solido come mezzo elastico percorso da onde vibrazionali, che discuteremo al par. 3.8.

Come si è discusso nel par. 2.13 un'eccezione all'approssimazione adiabatica è costituita da quei casi nei quali la separazione energetica tra gli stati elettronici più bassi è molto piccola. In pratica questo si realizza in un solido quando lo stato fondamentale elettronico del sistema è degenere, ad esempio a causa di una simmetria spaziale. In questo caso la differenza d'energia tra i livelli elettronici è addirittura nulla e quindi l'interazione coi nuclei, per quanto piccola, ha un effetto determinante. Il sistema risulta instabile e si realizza il cosiddetto effetto Jahn-Teller: esistono stati complessivi del cristallo a più bassa energia, con gli ioni spostati rispetto alle configurazioni di massima simmetria che si otterrebbe trattando nuclei ed elettroni separatamente; questo fenomeno succede ad esempio [1] nel CuO, che subisce una transizione strutturale attorno ai 4 K (Abragam, Bleaney, 1970). Ciò non toglie che, nello stato fondamentale di simmetria ridotta, la dinamica degli ioni e quella elettronica siano ancora disaccoppiate in prima approssimazione.

3.1.3. L'approssimazione di Hartree-Fock nei solidi

Nel paragrafo precedente abbiamo giustificato la trattazione separata degli elettroni dai nuclei, ma la mutua interazione coulombiana tra i primi impedisce la separazione delle variabili delle singole particelle, e

[1] In linea di principio un criterio equivalente andrebbe applicato anche agli elettroni nei metalli. Tuttavia in un sistema fermionico degenere l'energia cinetica media dei fermioni resta molto elevata, anche se la separazione tra i livelli è piccola e l'approssimazione adiabatica risulta giustificata a posteriori.

cioè non consente di ridursi al più abbordabile problema del singolo elettrone. Il passo successivo verso la soluzione del problema elettronico è quindi quello di ripercorrere l'approccio di Hartree, o meglio quello di Hartree-Fock, se si vuole tenere correttamente in conto la caratteristica essenziale degli elettroni di essere dei fermioni il cui stato complessivo è descritto da una autofunzione antisimmetrica.

Ricordiamo (cfr. il par. 2.6.3) che il risultato è una hamiltoniana per il singolo elettrone di funzione d'onda $\psi_i(\mathbf{r})$ nella quale, oltre all'energia cinetica, compare il potenziale

$$[3.2] \qquad \mathcal{V}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{sc}$$

Nel membro destro il primo termine, V, è il potenziale periodico dovuto ai nuclei, il secondo, in cui compaiono tutte le autofunzioni ψ_j a singolo elettrone occupate [2] è il cosiddetto potenziale di Hartree, che corrisponde all'interazione di un elettrone con la densità media degli altri, ed il terzo è il termine di scambio, la cui azione sull'autostato ψ_i è data da

$$[3.3] \qquad V_{sc}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j(\mathbf{r})$$

e che agisce solo tra stati con la medesima orientazione di spin. Ci si riduce quindi a studiare equazioni di Schrödinger per la singola particella, nelle quali gli effetti delle interazioni con gli altri elettroni sono condensati nel termine di potenziale $\mathcal{V}(\mathbf{r})$. Come negli atomi si è fattorizzata l'autofunzione antisimmetrizzata dell'intero sistema in prodotti di spin-orbitali atomici dei singoli elettroni (determinanti di Slater), così anche nei solidi si assume che, nell'approssimazione ad elettroni indipendenti, a ogni elettrone si possa assegnare la *sua* funzione d'onda (una sorta di orbitale cristallino, che verrà più avanti ribattezzato *onda di Bloch*).

In realtà il potenziale di scambio non è una semplice funzione scalare, ma un operatore assai più complesso, e l'equazione di Schrödinger diventa in sua presenza estremamente difficile da risolvere (non è più un'equazione a singola particella in senso proprio). In prima approssimazione lo scambio verrà quindi trascurato; laddove il suo effetto è

[2] A rigore si dovrebbe escudere la ψ_i stessa, ma in pratica, sui $\approx 10^{23}$ livelli di un campione macroscopico, questa esclusione non conta.

rilevante, come ad esempio nei composti in cui dà origine al magnetismo ordinato, ne daremo una forma approssimata molto più semplice da trattare, la cosiddetta hamiltoniana di spin di Heisenberg (par. 3.11.6). Si tratta di una approssimazione accettabile quando si possono trascurare transizioni ad altri livelli, il che è solitamente realizzato alle temperature relativamente basse alle quali sopraggiunge l'ordine.

Come si è già sottolineato nel caso degli atomi e delle molecole, anche per gli stati elettronici nei solidi lo schema base è dunque quello degli *elettroni indipendenti*: si assume che esista un insieme di stati quantici per ogni singolo elettrone, e in seguito si assume che tutti gli elettroni siano distribuiti sugli stati secondo la statistica di Fermi-Dirac. Questo modello non è rigoroso, tuttavia si è dimostrato capace di descrivere in modo soddisfacente molte delle proprietà elettroniche dei solidi.

3.2
La struttura periodica dei cristalli

Sebbene in linea di principio si possa pensare di ricavare la struttura cristallina – cioè la disposizione degli atomi nei solidi – come soluzione di un problema microscopico, avendo come unico ingrediente l'hamiltoniana dell'equazione [3.1], una derivazione di questo tipo è assai complessa e trascende lo scopo di questo corso. Ci limiteremo ad assumere le strutture che si osservano sperimentalmente, senza giustificarle[3], e a trarre importanti conseguenze dalla loro regolarità.

Un gran numero di materiali si presenta allo stato cristallino: sono cristalli ad esempio i metalli, molte delle rocce, i semiconduttori dei circuiti integrati, le ceramiche ed anche alcune plastiche. Molti più materiali quindi di quel che si potrebbe pensare e certamente non solo le gemme dei gioiellieri ed i quarzi che affiorano ogni tanto dalla roccia, e che suggeriscono la disposizione ordinata dei loro atomi dalla simmetria delle facce (la *morfologia*).

Per la materia condensata esistono tre stati principali: quello liquido, quello cristallino, per l'appunto, ed infine lo stato amorfo[4]. Lo stato cristallino è quello energeticamente più stabile ed è quindi

[3]Si potrebbe anche fornire una spiegazione qualitativa: le molecole sferiche si impacchettano in modo da massimizzare la densità, gli ioni dei metalli hanno una simmetria sferica ed adottano spesso le stesse strutture, il diamante è soggetto al vincolo dei legami tetraedrici che il carbonio predilige ecc.

[4]Accenneremo più avanti alle cosiddette mesofasi, che rappresentano con-

realizzato alle basse temperature. Si noti che è invece sostanzialmente amorfo quel vetro che viene chiamato comunemente, per accidente storico, *cristallo*. Lo stato amorfo non è uno stato di equilibrio, ossia è metastabile.

Ma cosa significa esattamente cristallo e quali sono le manifestazioni di questo stato? I cristalli sono strutture ordinate, periodiche di atomi o molecole. Come si è accennato alcuni cristalli dimostrano la loro natura regolare attraverso la presenza di facce perfettamente piane e di spigoli vivi che ne rivelano la simmetria. Nella maggioranza dei casi però non è così, sia perché non tutti i cristalli presentano una correlazione diretta tra morfologia ed ordine microscopico, sia perché spesso si ha a che fare con policristalli, ovvero con agglomerati di un numero elevato di cristallini microscopici.

La natura cristallina dei solidi, se non è sempre evidente a prima vista, si manifesta però chiaramente all'indagine fisica: le grandezze fisiche misurate mostrano direttamente l'esistenza di una simmetria nella disposizione regolare periodica degli atomi. L'effetto più marcato e peculiare della disposizione periodica degli atomi, e assieme quello che storicamente rivelò tale disposizione, è connesso alla diffrazione della radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda paragonabile alla periodicità spaziale del cristallo: il *reticolo* tridimensionale produce fenomeni di interferenza che, a causa dell'elevatissimo numero di centri diffusori, danno coerenza di fase (cioè sono costruttivi) solo in pochi, stretti picchi, orientati in ben precise direzioni rispetto al reticolo stesso ed alla direzione del fascio incidente. È l'immagine di M. Von Laue del cristallo (cfr. *infra*, fig. 3.16), ottenuta dal fisico tedesco e dai suoi collaboratori W. Friedrich e P. Knipping nel 1912 in un esperimento che originariamente era volto a dimostrare la natura ondulatoria dei raggi X impiegati: Friedrich ricorda con emozione quella sera di aprile quando, sviluppando la lastra impressionata dai raggi X che avevano attraversato un cristallo di solfato di rame, vide comparire le nitide tracce dei raggi diffratti. Il fenomeno d'interferenza all'origine dell'immagine venne spiegato in modo semplice da W. L. Bragg nel 1913 ed è quindi chiamato diffrazione alla Bragg.

Come vedremo nel corso del capitolo questo non è l'unico fenomeno che denuncia la presenza di un substrato atomico regolare; ve ne sono al contrario molti altri ed è importante sottolineare che la maggior parte delle proprietà – elettroniche, elastiche, magnetiche – che mettono in luce questa natura periodica dei cristalli si possono ricondurre ad un

dizioni intermedie tra lo stato liquido ed il solido e che si realizzano con particolari classi di materiali molecolari, i cosiddetti cristalli liquidi.

fenomeno d'interferenza, riguardante di volta in volta l'onda associata all'elettrone quantistico, l'onda vibrazionale (in realtà quantizzata anch'essa), l'onda di spin ecc. Misure basate su questi fenomeni producono *immagini reciproche* dei reticoli, ossia le trasformate di Fourier dell'immagine (più è corto il passo del reticolo, più separati risultano i punti immagine, come nella diffrazione alla Bragg).

Un altro tipo di immagine si può ottenere anche attraverso misure di incanalamento (*channelling*): particelle leggere (ad esempio nuclei di He) di alta energia (> 1 MeV) attraversano un cristallo sottile solo se sono dirette in ben precise direzioni cristallografiche, che offrono canali vuoti delimitati da linee di atomi.

La disposizione atomica regolare si evince indirettamente anche dalla anisotropia delle proprietà macroscopiche (come, ad esempio, la dipendenza dalla direzione dell'indice di rifrazione, della conducibilità termica ecc.). La presenza di direzioni equivalenti mette in risalto le simmetrie del cristallo: se il reticolo è cubico lungo la direzione degli spigoli una misura deve dar luogo allo stesso risultato [5].

Perciò è importante affrontare una descrizione formale delle simmetrie cristalline: un rapido cenno ai concetti fondamentali della cristallografia semplificherà la descrizione di tutte le altre proprietà. Inoltre, come si è visto nel caso degli atomi, le simmetrie corrispondono a principi di conservazione che semplificano i calcoli; così come dalla simmetria sferica del potenziale centrale scende la conservazione dei momenti angolari, dalle simmetrie traslazionali e puntuali dei cristalli derivano altri utili principi di conservazione.

Quanto andremo sviluppando si riferisce ovviamente al caso ideale di cristallo perfetto: dopo aver affinato gli strumenti per descrivere formalmente questo modello si possono studiare, per confronto con esso, anche le deviazioni introdotte da impurezze, agitazione termica, difetti di equilibrio e difetti dovuti alle condizioni di crescita e alle deformazioni meccaniche.

3.2.1. Invarianza traslazionale e cella elementare

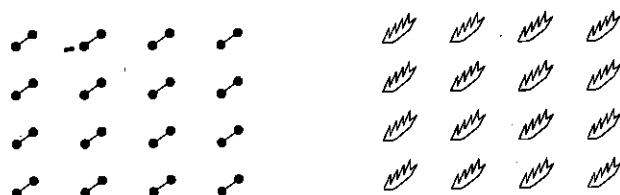
La periodicità di cui stiamo parlando è caratterizzata formalmente dall'invarianza traslazionale: è possibile identificare una unità fondamentale del solido cristallino, detta *cella elementare*, che si ripete pe-

[5] In realtà diverse grandezze, come ad esempio l'indice di rifrazione, sono tensori di rango due; questa caratteristica della grandezza fisica fa sì che nei cristalli cubici si misuri addirittura lo stesso valore lungo qualsiasi direzione, ossia che essi siano otticamente isotropi.

riodicamente nelle tre direzioni dello spazio. Il luogo dei vertici di queste celle elementari, ripetute all'infinito nel cristallo ideale, costituisce il reticolo cristallino.

Oltre a questa invarianza fondamentale al cristallo risultano associate simmetrie cosiddette puntuali; esse sono dovute al fatto che la disposizione degli atomi all'interno delle celle elementari (ad esempio per un solido poliatomico), e la forma delle molecole (nel caso di un cristallo molecolare) possono ridurre la simmetria complessiva del reticolo.

Nel descrivere i cristalli conviene dunque distinguere il reticolo puro e semplice, formato da *nodi*, ovvero dai vertici delle celle elementari che lo compongono, rispetto all'elemento fisico associato a questi nodi, chiamato *base* e che può essere composto da uno o più atomi, da una o più entità fisiche, come è mostrato in figura 3.1. I reticoli *possibili*, cioè quelli le cui simmetrie sono compatibili con la invarianza traslazionale, sono un numero limitato: si tratta di quattordici "scheletri" permessi che costituiscono i cosiddetti reticoli di Bravais, mostrati in figura 3.2.

FIGURA 3.1
Due esempi di reticolo bidimensionale con base

3.2.2. Vettori di traslazione e vettori primitivi

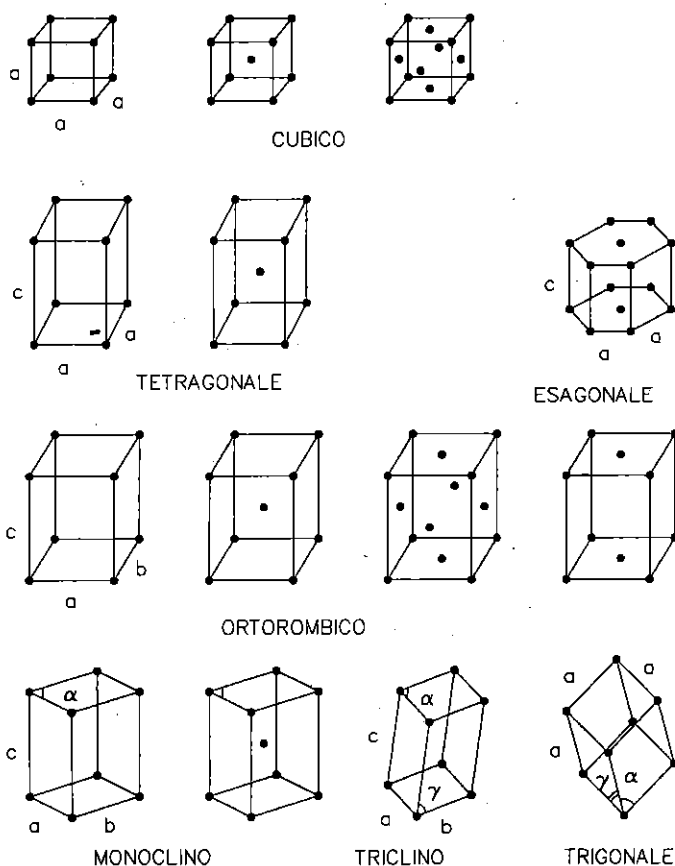
Un reticolo di Bravais tridimensionale è identificato da tre *vettori primitivi*, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ non complanari che ne descrivono la periodicità traslazionale: il cristallo corrispondente, supposto estendersi infinitamente nelle tre direzioni, ritorna in se stesso dopo una qualsiasi traslazione fatta di un numero intero di passi pari a questi vettori primitivi. Se ad esempio utilizziamo una sonda esterna, come i raggi X, il potenziale cristallino col quale essa interagisce – descritta da una qualche funzione $f(\mathbf{r})$ – deve godere della medesima simmetria, ovvero

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \tag{3.4}$$

per qualsiasi $\mathbf{r}$ e per

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \mathbf{a}_i \quad (n_i \text{ interi}) \tag{3.5}$$

I vettori $\{\mathbf{a}_i\}$ possono coincidere, ad esempio, coi tre spigoli di una cella elementare, e tutti i punti del reticolo di Bravais si potranno allora scrivere nella forma dell'equazione [3.5].

FIGURA 3.2
I quattordici reticoli di Bravais, raggruppati in sette famiglie

La scelta dei tre vettori primitivi non è univoca, come è illustrato dall'esempio bidimensionale della figura 3.3, ma il volume $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ resta lo stesso.

Va infine notato che non tutti i reticoli che si possono pensare sono di Bravais. Per limitarci ai più semplici casi bidimensionali è noto che esagoni regolari possono ricoprire il piano, ma i nodi del reticolo esagonale non possono essere raggiunti tutti per mezzo di due soli vettori primitivi, a partire da un'origine fissa. La descrizione di questo caso richiede un reticolo ed una base – ovvero una struttura rigida di oggetti da associare ad ogni nodo del reticolo, ad esempio secondo lo schema illustrato nella figura 3.4. Vedremo più avanti un caso tridimensionale rilevante connesso a questo esempio: il reticolo esagonale compatto.

FIGURA 3.3
Diverse scelte di vettori unitari, e quindi di celle elementari in un reticolo bidimensionale

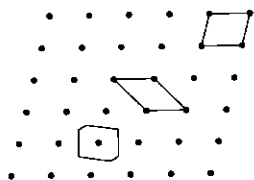
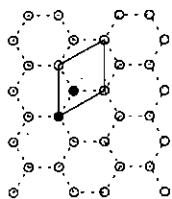



FIGURA 3.4
Il reticolo bidimensionale a nido d'ape non è un reticolo di Bravais. È indicata una scelta di vettori primitivi; i due nodi che formano la base sono indicati dai cerchi pieni

3.2.3. Gruppi cristallografici

Si può quindi sempre vedere un cristallo come l'unione di un reticolo e di una base, che, in generale, renderà la simmetria complessiva del cristallo più bassa di quella del solo reticolo.

Non tutte le simmetrie puntuali possibili sono però compatibili con

l'invarianza traslazionale. Ad esempio non è possibile avere, nemmeno localmente, attorno ad alcun sito all'interno di un cristallo, un asse di simmetria pentagonale: non è possibile ruotare un cristallo di 72 gradi attorno ad un asse riportandolo in se stesso [6].

La teoria dei gruppi puntuali (ovvero delle simmetrie locali) permette di catalogare in modo completo tutti i tipi possibili di cristallo, che si ottengono associando ai reticoli di Bravais ogni possibile simmetria locale, compatibile con l'invarianza traslazionale: le differenti simmetrie sono realizzate in natura dalle basi di atomi o di molecole associate ai reticoli nei cristalli reali. In tutto esistono ben 240 diversi gruppi cristallini (Bürger, 1963).

Prima di citare alcuni esempi di strutture cristalline frequenti in natura o rilevanti per le proprietà dei materiali che le mostrano, vogliamo sottolineare alcuni ulteriori punti di questa discussione formale.

3.2.4. Cella primitiva e cella convenzionale

Siamo partiti costruendo il reticolo come ripetizione di una cella elementare, ora definita anche attraverso i vettori primitivi $\{\mathbf{a}_i\}$. Nella struttura cristallina, completa di base, la cella elementare si chiama spesso *primitiva* o anche *unitaria*. Essa contiene un unico nodo reticolare e gode ovviamente della medesima proprietà di poter generare ("piastrellare", se si trattasse di una struttura bidimensionale) l'intero cristallo, senza lasciare vuoti; la sua scelta resta non univoca (cfr. fig. 3.3).

Spesso, ferma restando la possibilità, in via di principio, di descrivere ogni cristallo per mezzo di un reticolo di Bravais più una base, si preferisce riferirsi ad una cella *convenzionale*, non contenente un unico nodo reticolare, e tale da mettere meglio in rilievo, a prima vista, le simmetrie della struttura. È il caso, ad esempio, dei cristalli cubici a facce centrate (fcc, per *face centred cubic*) e dei cubici a corpo centrato (bcc, per *body centred cubic*), dei quali le figure 3.5 e 3.6 mostrano sia la cella primitiva, sia quella convenzionale. La loro simmetria cubica è messa in evidenza da questa seconda scelta. Il reticolo esagonale compatto (hcp, per *hexagonal close packed*), viceversa, non è un reticolo di Bravais, in analogia con quanto mostrato nel caso bidimensionale in figura 3.3; anche in questo caso, del resto, la cella

[6] Esistono però strutture quasi periodiche, i cosiddetti *quasi cristalli*, ottenuti con tecniche di congelamento rapido dal fuso, che mostrano questa simmetria – e di fatto in esse l'invarianza traslazionale è verificata solo in media.

convenzionale non è quella primitiva. Esempi di entrambe sono rappresentati in figura 3.7.

FIGURA 3.5
Cella primitiva e cella convenzionale del reticolo fcc

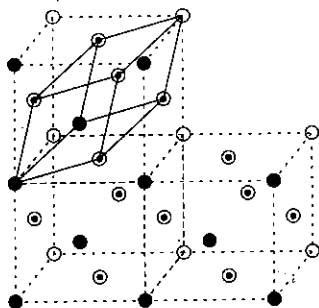



FIGURA 3.6
Cella primitiva e convenzionale del reticolo bcc

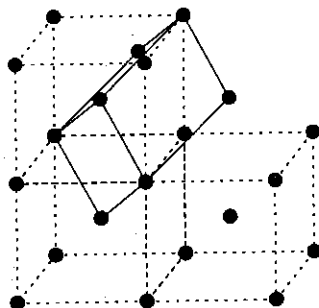
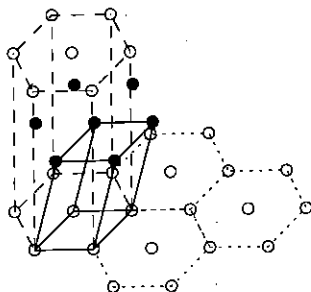



FIGURA 3.7
Cella primitiva e convenzionale del reticolo hcp

3.2.5. Cella di Wigner-Seitz

Esiste un metodo per *costruire* una possibile cella unitaria di un reticolo, prima di averne scelto i vettori primitivi. Si tratta del luogo dei punti più vicini ad un nodo dato in grado di ricoprire l'intero cristallo, e viene chiamata cella di Wigner-Seitz; avrà un ruolo importante nei fenomeni di diffrazione, a partire dal par. 3.3.4.

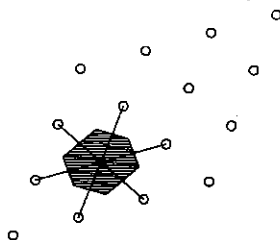
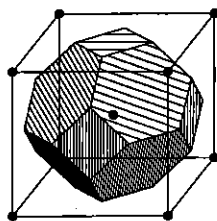
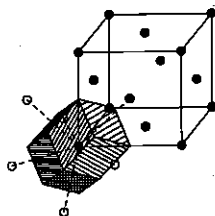
FIGURA 3.8
La cella di Wigner-Seitz di un reticolo bidimensionale

Descriviamo prima l'esempio bidimensionale di figura 3.8: la cella coincide con l'area delimitata dagli assi dei segmenti che congiungono il nodo prescelto ai suoi vicini. Essa è unitaria, come si vede chiaramente dal fatto che contiene un solo nodo, quello al centro.

FIGURA 3.9
La cella di Wigner-Seitz di un reticolo bcc

Nel caso tridimensionale, quindi, si tratta di tracciare i piani mediani dei segmenti che congiungono il centro ai vicini – i piani perpendicolari ai segmenti e che li dividono in due parti uguali; la porzione di volume racchiusa da questi piani, mostrata in figura 3.9 nel caso di un reticolo

bcc, è la cella di Wigner-Seitz. Per costruzione essa contiene un nodo al centro, ed è quindi distinta dalla cella convenzionale mostrata in figura 3.6. La figura 3.10 mostra la cella di Wigner-Seitz del reticolo fcc.

FIGURA 3.10
La cella di Wigner-Seitz di un reticolo fcc

3.2.6. Alcuni esempi di strutture cristalline

Due reticoli cubici danno luogo ad una struttura molto diffusa tra le sostanze monoatomiche: il bcc e l'fcc. Citiamo il bario, il cromo, il ferro ed il niobio, assieme ai metalli alcalini, che cristallizzano nel sistema cubico a corpo centrato, ed inoltre il rame, il calcio, l'oro e l'alluminio metallici, una varietà di cristalli molecolari e di gas nobili (come il neon e lo xenon), che sono esempi di cubici a facce centrate.

Un altro reticolo che si incontra di frequente è il già citato hcp, adottato da una trentina di elementi, tra cui le terre rare metalliche, lo zinco, il berillio, l'elio (che solidifica solo sotto pressione) e da molti composti poliatomici, come ad esempio alcune ferriti.

In particolare i reticoli fcc ad esagonale compatto sono quelli che consentono il più denso impacchettamento di sfere (da qui il nome "compatto"). Per questo motivo i cristalli di gas nobili, nei quali gli atomi si possono vedere come sfere debolmente attratte le une alle altre, ma impenetrabili, cristallizzano come si è detto nei reticoli fcc o hcp, nei quali ogni sito ha 12 atomi primi vicini. Il reticolo bcc consente un impacchettamento appena inferiore agli altri due, con 8 primi vicini per sito, ed è di fatto realizzato anche dai solidi di diverse molecole organiche di forma quasi sferica.

La struttura del diamante, riprodotta in figura 3.11, è comune al silicio, al germanio e, nella sua varietà biatomica, chiamata della *zincoblenda*, al SiC, agli alogenuri di rame e ai semiconduttori del tipo

III-V (cioè che associano un elemento del III ad uno del V gruppo).

Una struttura assai frequente è quella del NaCl, che si ritrova in molti alogenuri alcalini, ma anche in taluni ossidi (CaO, MgO, BaO). Come mostra la figura 3.12, essa si può pensare formata da due reticoli fcc interpenetranti.

FIGURA 3.11
La cella del diamante, formata da due reticoli fcc interpenetranti; i siti scuri appartengono all'uno, i chiari all'altro e sono mostrati i legami tra primi vicini

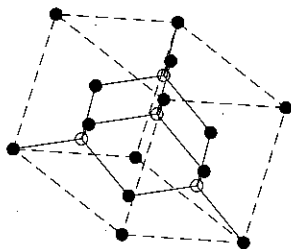



FIGURA 3.12
La struttura del NaCl, che corrisponde ad un reticolo fcc di ioni Na (scuri) intercalato ad un secondo fcc di ioni Cl (chiari)

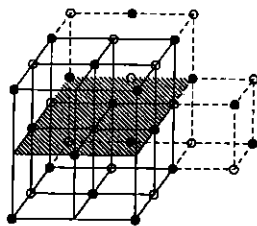
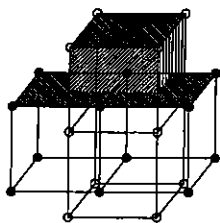



FIGURA 3.13
La struttura del CsCl, che corrisponde ad un reticolo cubico semplice di ioni Cs (scuri) intercalato ad un secondo cubico semplice di ioni Cl (chiari)

Allo stesso modo un'altra struttura biatomica comune, quella del CsCl, mostrata in figura 3.13, può essere pensata come due reticoli cubici semplici interpenetrati.

3.3
Il reticolo reciproco

Si è accennato al fatto che la diffrazione di onde su cristalli è analoga al fenomeno dell'interferenza della luce su di un reticolo piano (il cosiddetto reticolo di Ronchi), che si studia abitualmente in ottica. Già in quell'ambito si dimostra che la figura d'interferenza alla Fraunhofer coincide con la trasformata di Fourier spaziale dell'oggetto (Born, Wolf, 1990), e infatti la figura di diffrazione della singola fenditura è la trasformata dell'onda quadra. Mostreremo che la stessa descrizione duale (immagine a grande distanza – trasformata di Fourier spaziale) vale per un cristallo tridimensionale. Per questo motivo, prima di affrontare la diffrazione sui cristalli, conviene introdurre una costruzione formale che consenta di maneggiare le trasformate di Fourier spaziali di un determinato reticolo. Questa costruzione è il reticolo reciproco; esso è definito come l'insieme dei nodi $\mathbf{G}$ per i quali l'uguaglianza:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \tag{3.6}$$

vale per ogni vettore $\mathbf{R}$ del reticolo di Bravais di partenza, detto in questo contesto reticolo *diretto* ($\mathbf{R}$ è dato dall'equazione [3.5]).

Prima di analizzare formalmente la definizione notiamo che il membro sinistro della [3.6] ha la forma di un'onda piana di vettor d'onda $2\pi/\lambda = |\mathbf{G}|$. Quindi i vettori $\mathbf{G}$ del reticolo reciproco sono i vettori d'onda di tutte le onde piane in equifase sui nodi del reticolo diretto, vale a dire con periodicità uguale o sottomultipla di quella del cristallo. Anche le funzioni che descrivono le proprietà fisiche del cristallo (ad esempio, la densità elettronica complessiva, quella nucleare, o i potenziali cristallini a cui sono soggetti i fasci di radiazione o di particelle utilizzati negli esperimenti di diffrazione) sono di periodicità pari a quella del reticolo diretto, e avranno componenti di Fourier non nulle *solo* in corrispondenza ai vettori $\mathbf{G}$. Questo fatto rende conveniente la descrizione nello spazio dei vettori d'onda.

Ritorniamo ora agli aspetti formali dell'equazione [3.6]: si vede facilmente che i vettori $\mathbf{G}$ definiscono effettivamente a loro volta un reticolo – il reticolo reciproco, per l'appunto. Infatti essi si possono scrivere

come:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^{3} m_i \mathbf{g}_i \tag{3.7}$$

con coefficienti m_i interi, a patto di aver definito i vettori primitivi del reticolo reciproco, $\mathbf{g}_i$, nel seguente modo:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \text{(e permutazioni cicliche)} \tag{3.8}$$

Per mostrare che i vettori così definiti soddisfano l'equazione [3.6] basta rendersi conto che tra essi ed i vettori primitivi del reticolo diretto vale la relazione:

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{3.9}$$

Allora il prodotto scalare tra $\mathbf{G}$ ed un qualsiasi vettore $\mathbf{R}$ dato dall'equazione [3.5] risulta essere pari a $2\pi \sum_{i=1}^{3} m_i n_i$, che è un multiplo intero di 2π e l'equazione [3.6] è senz'altro soddisfatta.

Quanto detto non costituisce la dimostrazione completa del fatto che l'equazione [3.6] definisce un reticolo e che l'equazione [3.8] ne descrive i vettori primitivi, ma il lettore può completare il ragionamento formale.

Si noti che, dalla definizione stessa di reticolo reciproco, espressa dall'equazione [3.6], scende che il reticolo reciproco del reticolo reciproco è il reticolo diretto. Vedremo ora una prima importante proprietà del reticolo reciproco, che ne mette in relazione i nodi coi piani del reticolo diretto.

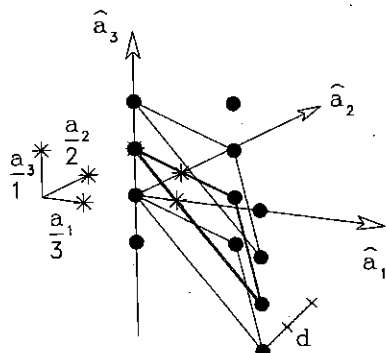
3.3.1. Piani reticolari e famiglie di piani

In ogni cristallo si possono evidenziare famiglie di piani atomici (o ionici, o molecolari – d'ora in avanti citeremo per comodità solo i primi, in senso lato) paralleli tra loro. I piani più facili da individuare, poiché sono anche i più densi di atomi, sono quelli individuati dalle facce della cella convenzionale, ma esistono infinite altre famiglie e per ogni atomo passa un piano appartenente a qualsiasi famiglia. In più si può immaginare l'intero cristallo come l'insieme dei piani di una data famiglia (e questo per *ogni* famiglia di piani).

Si pone ora il problema di come identificare un particolare piano. La scelta più naturale è di considerare le sue intersezioni con le direzioni dei vettori primitivi (gli *assi cristallini*): allora un piano è individuato

da una terna di numeri razionali, $\{\alpha_i\}$, che rappresentano le intercette in unità dei passi reticolari. Nella figura 3.14 è mostrata, nel caso semplice di un reticolo monoatomico di Bravais, una particolare famiglia di piani, di cui si sono evidenziati quello passante per l'atomo scelto come origine, quello immediatamente adiacente ed il successivo. La famiglia è contraddistinta da un ben preciso valore della *distanza* tra piani adiacenti. Inoltre le coordinate delle intercette del piano intermedio sono inversi di numeri interi $\{h_i\}$, primi tra loro. Per il piano in figura si ha ad esempio $\{\alpha_i\} = (1/3, 1/2, 1)$ e quindi $\{h_i\} = (3, 2, 1)$.

Entrambe le terne identificano univocamente l'intera famiglia di piani. In cristallografia però si preferisce utilizzare i numeri h_i, ovvero i più piccoli multipli interi degli inversi delle intercette dei piani, che sono noti col nome di *indici di Miller;* la scelta è dovuta al loro immediato significato geometrico nel reticolo reciproco.

FIGURA 3.14
I triangoli individuano tre piani adiacenti di una data famiglia, distanti d l'uno dall'altro. Il cristallo è l'insieme di tutti i piani della famiglia. Gli asterischi mostrano le intercette del piano di mezzo con gli assi coordinati: esse sono frazioni proprie dei passi reticolari

3.3.2. Indici di Miller e direzioni cristallografiche

Consideriamo una famiglia di piani, di indici di Miller $\{h_i\}$. La connessione tra questi indici ed il reticolo reciproco si può facilmente intuire, dato che essi sono proporzionali ad inversi di coordinate dirette; ora la mostreremo esplicitamente.

Consideriamo il vettore del reticolo reciproco:

$$[3.10] \qquad \mathbf{G} = \sum_i h_i \mathbf{g}_i$$

di componenti pari agli indici di Miller della famiglia di piani scelta.

Dimostriamo ora che il vettore $\mathbf{G}$ è perpendicolare ai piani identificati da questi indici, (h_1, h_2, h_3). Per fare ciò basta mostrare che $\mathbf{G}$ è ortogonale a due vettori, linearmente indipendenti tra di loro, che giacciono nel piano di mezzo della figura 3.14, come ad esempio due vettori della forma $\alpha_i \mathbf{a}_i - \alpha_j \mathbf{a}_j = \mathbf{a}_i/h_i - \mathbf{a}_j/h_j$. Sfruttando l'ortogonalità tra vettori primitivi dei reticoli diretto e reciproco (equazione [3.9]), la condizione di ortogonalità tra $\mathbf{G}$ ed il piano è subito verificata

$$[3.11] \qquad \mathbf{G} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_i}{h_i} - \frac{\mathbf{a}_j}{h_j}\right) = \sum_k \left(\frac{h_k}{h_i}\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{a}_i - \frac{h_k}{h_j}\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{a}_j\right) = 0$$

È evidente allora che per ogni vettore del reticolo reciproco, $\mathbf{G} = \sum_i h_i \mathbf{g}_i$, c'è una famiglia di piani perpendicolari ad esso, le cui intercette $\{\alpha_i\}$ con gli assi coordinati stanno nel rapporto $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 1/h_1 : 1/h_2 : 1/h_3$.

Per identificare piani e vettori $\mathbf{G}$ si utilizzano in realtà simboli compatti leggermente diversi tra loro. Ad esempio in un reticolo cubico (100) sta per la faccia yz del cubo, (010) per la faccia xz e (001) per la faccia xy; {100} sta per le tre famiglie di medesima simmetria (100), (010) e (001). Con [100] si indica viceversa il vettore del reticolo reciproco; in questo caso hanno significato anche indici negativi e, per compattezza grafica, $-l$ si scrive $\bar{l}$ – ad esempio $(\bar{1}00)$ è la direzione $-\hat{x}$ del cubo. Infine $(\frac{1}{2}\,00)$ identifica il singolo piano parallelo a (100), ma a distanza doppia dall'origine.

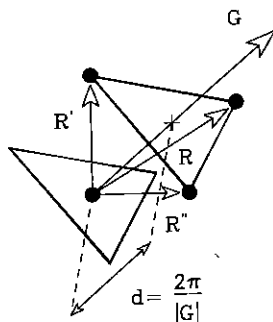
Il reticolo reciproco è appunto un reticolo, ed in ogni direzione esistono infiniti nodi reticolari. Che significato ha, in relazione ai piani del reticolo diretto, il vettore [200]? Ed il vettore $[h00]$? Essi devono rappresentare piani paralleli all'(100), ma a distanza rispettivamente $1/2$ ed $1/h$ di quella tra piani reticolari adiacenti: se la struttura corrisponde ad un semplice reticolo di Bravais questi piani non conterranno atomi.

3.3.3. Distanza tra piani

L'ultima considerazione evidenzia l'esistenza di un'altra relazione importante tra piani del reticolo diretto e vettori del reticolo reciproco: la distanza tra i primi si può esprimere in funzione dei secondi. La

relazione scende immediatamente dalla definizione [3.6] del reticolo reciproco, che, facendo riferimento alla figura 3.15, può essere letta così: i piani reticolari sono le superfici su cui l'onda piana $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, di vettor d'onda $\mathbf{G}$, torna ad assumere valore reale pari a 1. Quindi la loro distanza coincide con la lunghezza d'onda di questa onda piana:

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \tag{3.12}$$

FIGURA 3.15
La doppia freccia indica la distanza tra due piani adiacenti, identificati entrambi dal vettore $\mathbf{G}$ del reticolo reciproco. Il primo piano contiene l'atomo nell'origine e la distanza vale $d = 2\pi/|\mathbf{G}| = \mathbf{R}\cdot\mathbf{G}/|\mathbf{G}| = \mathbf{R}'\cdot\mathbf{G}/|\mathbf{G}| = \mathbf{R}''\cdot\mathbf{G}/|\mathbf{G}|$

3.3.4. Prima zona di Brillouin

La tabella 3.1 elenca i reticoli reciproci dei più importanti reticoli. Ci limiteremo qui a questo breve elenco, senza la derivazione formale, che può essere ottenuta direttamente per mezzo delle equazioni [3.8]. Suggeriamo al lettore di convincersi di ciascuna attribuzione, ricostruendo i principali punti del reticolo reciproco in base al fatto che corrispondono a direzioni ortogonali ai piani più densi del loro reticolo diretto.

Anche il reticolo reciproco è contraddistinto da una cella primitiva, la cui scelta non è univoca. È però consuetudine riferirsi alla cella di Wigner-Seitz, che viene chiamata in questo contesto *prima zona di Brillouin*. L'ordinale distingue questa cella da celle primitive di tipo

TABELLA 3.1
Reticoli reciproci di alcuni reticoli rilevanti

Reticoli			
Diretto		Reciproco	
Bravais	parametri	Bravais	parametri
cubico semplice	a	cubico semplice	$2\pi/a$
bcc	a	fcc	$4\pi/a$
fcc	a	bcc	$4\pi/a$
esagonale	(a, c)	esagonale	$(4\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/c)$

diverso (la seconda zona, la terza zona ecc.), che incontreremo nello studio delle strutture elettroniche immerse nel reticolo periodico, al par. 3.5.2. Leon Brillouin era giunto a individuare l'esistenza nello spazio reciproco della zona che da lui prende il nome, nel 1930, proprio considerando il moto degli elettroni nei cristalli; le superfici laterali di questa cella sono quelle dove, generalizzando a tre dimensioni i lavori di Peierls, egli trovò discontinuità nelle relazioni fra l'energia e momento dell'elettrone in un reticolo periodico (par. 3.5.8).

Ricordiamo la caratteristica della cella di Wigner-Seitz di contenere un nodo reticolare (l'origine, per la prima zona di Brillouin) al centro; i confini della cella – o bordo-zona – sono piani perpendicolari ad un vettore $\mathbf{G}$ del reticolo reciproco tra i più corti, e la distanza di un particolare bordo dall'origine è pari a metà della lunghezza di questo vettore.

3.4
Diffrazione

Come si è detto la radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda confrontabile con il passo del reticolo cristallino, che ha valori tipici di alcuni Ångström, produce effetti di interferenza attraversando un cristallo, anche se la natura tridimensionale dell'oggetto determina una immagine di diffrazione più complessa di quella dei reticoli essenzialmente monodimensionali che si considerano nell'ottica elementare (i reticoli di Ronchi). L'energia della radiazione, per $\lambda \approx 1$ Å, deve essere $h\nu = hc/\lambda \approx 10$ keV e quindi l'intervallo spettrale che consente di osservare questo fenomeno è quello dei raggi X (cfr. fig. 2.5).

Come sappiamo dalla meccanica quantistica anche le particelle – gli elettroni ed i neutroni, ad esempio – danno luogo a fenomeni d'inter-

ferenza equivalenti. Sia gli elettroni e i neutroni, sia i fotoni hanno una natura dualistica di onda e corpuscolo e la diffrazione ne mette in evidenza il primo aspetto. Nel caso di elettroni e neutroni la lunghezza d'onda λ da confrontare col passo reticolare è quella di De Broglie, connessa all'energia cinetica della particella:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \qquad [3.13]$$

così che gli elettroni (per $\lambda \approx 1$ Å) devono avere energie cinetiche dell'ordine di 10 eV, corrispondenti a temperature $T = E/k_B \approx 10^5$ K (siccome comparirà spesso il modulo del vettor d'onda, k, riserveremo d'ora in avanti il simbolo k_B alla costante di Boltzmann), mentre i neutroni devono avere energie cinetiche di alcuni meV, ossia temperature dell'ordine della temperatura ambiente. Nel caso specifico dei neutroni queste temperature hanno un immediato significato pratico: se la sorgente dei neutroni, ad esempio un reattore, ne fornisce uno spettro distribuito su diversi ordini di grandezza in energia, si può ridurre l'energia media a qualche meV facendo passare i neutroni attraverso materiali debolmente assorbenti e termostatati alla temperatura (ovvero all'energia cinetica media) prescelta.

Le diverse scale di energia che caratterizzano fotoni, elettroni e neutroni di lunghezza d'onda di qualche Å saranno particolarmente rilevanti quando non considereremo più solo la diffusione elastica, ma anche la possibilità di cessione o assorbimento di energia durante il processo di diffusione (diffusione *anelastica*); come vedremo questo secondo genere di esperimento, in cui si misura anche l'energia del fascio incidente e diffuso, fornisce un potentissimo strumento di indagine sugli stati eccitati di un cristallo.

La diffusione della radiazione elettromagnetica, degli elettroni e dei neutroni è dovuta ad una interazione con la materia che è differente per ciascuna delle tre sonde citate.

Gli elettroni sono soggetti alla stesso potenziale periodico di origine coulombiana a cui sono sottoposti anche gli elettroni interni del materiale. La loro interazione con la distribuzione di carica presente nel materiale è assai intensa e la loro penetrazione è limitata a pochi strati atomici, così che essi sono utilizzati prevalentemente in riflessione [7]. La tecnica principale è conosciuta col nome di LEED (*low energy electron*

[7]Per lo stesso motivo particelle cariche più pesanti – protoni, particelle α – interagiscono troppo con la materia, alle bassissime energie imposte dalla condizione $\lambda \approx 1$ Å. Bassa energia cinetica significa localizzazione: se nel materiale sono presenti buche di potenziale di profondità comparabile

diffraction) ed è utilizzata per esplorare le superfici (la microscopia elettronica in trasmissione – TEM è l'acronimo inglese –, impiegata su strati ultrasottili, fornisce invece usualmente immagini dirette).

I raggi X sono prodotti in laboratorio dal bombardamento di un anodo metallico con elettroni veloci, ma si ottengono anche in fasci molto intensi dalla radiazione di sincrotrone (par. 2.1.5). La loro interazione con la materia è dovuta al momento di dipolo per unità di volume indotto dal campo elettrico dell'onda incidente, ossia alla polarizzazione del cristallo, che è proporzionale alla densità di carica elettronica $n(\mathbf{r})$, centrata sui siti atomici e ripetuta con la periodicità del reticolo. I raggi X hanno lunghezze di penetrazione intermedie, rispetto ad elettroni e neutroni, tipicamente di 0,1 mm (a patto che il valore della loro energia non coincida con transizioni di shell elettroniche interne di qualche atomo del bersaglio, nel qual caso si ha assorbimento risonante).

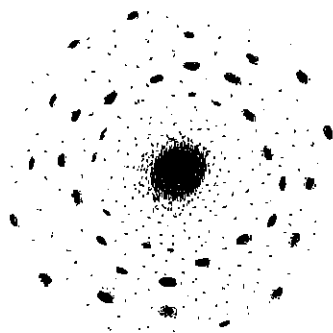
I neutroni vengono generati nei reattori nucleari o sono prodotti per urto (*spallazione*) da un fascio di protoni energetici inviati su di un bersaglio di un elemento pesante; essi subiscono interazioni più modeste, di intensità variabili grandemente da nucleo a nucleo: le lunghezze di penetrazione vanno da qualche decimo di millimetro nei materiali idrogenati a qualche decina di centimetri nella grafite (trascuriamo anche qui, s'intende, l'assorbimento risonante, possibile ad esempio nel caso del litio, del cadmio e del bario). I neutroni sono composti da tre quark, che formano uno stato legato di spin totale 1/2 e di momento magnetico $-1,9$ magnetoni nucleari, ma con carica complessiva nulla; non sono quindi soggetti alla forza di Coulomb, ma tra di essi ed i nuclei si esercita l'interazione forte. Siccome quest'ultima è a corto raggio i neutroni vedono un potenziale molto localizzato (efficace per $r \approx r_N \approx 10^{-15}$ m), ripetuto anch'esso con la periodicità del reticolo.

Inoltre i neutroni interagiscono attraverso il loro dipolo magnetico con la densità di spin elettronico, la cui estensione spaziale è confrontabile (ma non identica) alla densità di carica $n(\mathbf{r})$ che agisce sui raggi X. Quest'ultima interazione, paragonabile in intensità a quella nucleare, è mediamente nulla se gli elettroni del materiale non sono polarizzati (dia e paramagneti in assenza di campo), ma diviene apprezzabile nei materiali magnetici ordinati (ferromagneti, antiferromagneti ecc.).

Un aspetto pratico comune a tutte le tecniche diffrattive è che si effettuano su campioni, o porzioni di campione, sufficientemente sot-

all'energia cinetica delle particelle, queste vengono intrappolate. Si possono invece impiegare fasci di atomi neutri per diffrazione da superfici.

tili da rendere piccola la sezione d'urto, ossia la probabilità di interazione della sonda col cristallo. In questo modo la probabilità di un secondo evento di diffusione (nel caso delle particelle, di un urto doppio) è trascurabile. In queste condizioni – se si fa riferimento all'esperimento più semplice, in cui un fascio monocromatico collimato incide su monocristallo – appaiono i picchi di Bragg, ossia pochi fasci stretti diffratti in ben precise direzioni. Su una lastra fotografica che circonda il campione in corrispondenza di queste direzioni rimangono impressionate le macchie di Laue, mostrate in figura 3.16; questa tecnica è utilizzata ad esempio con i raggi X, per ricavare l'orientazione dei monocristalli.

FIGURA 3.16
Schizzo dell'immagine ottenuta da Laue nel 1912 con raggi X su di un cristallo di solfato di rame

Per giustificare questo fenomeno non occorre conoscere in dettaglio le interazioni di cui abbiamo discusso prima; dalla forma del potenziale d'interazione derivano l'andamento delle ampiezze di diffusione ai diversi angoli e la probabilità di urti anelastici, ma la comparsa dei picchi di Bragg discende semplicemente dalla geometria del cristallo.

3.4.1. Legge di Bragg e condizione di Laue

La condizione di interferenza costruttiva a grande distanza dal cristallo fu ricavata molto semplicemente nel 1913 da William Lawrence Bragg (1890-1971), supponendo che i piani cristallini riflettano specularmente la radiazione (anche se con un piccolo coefficiente di riflessione). L'in-

terferenza dipende solo dalla geometria dei cammini ottici mostrata in figura 3.17, dalla quale si ottiene:

[3.14] $$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ intero})$$

imponendo che la differenza di cammino tra i raggi riflessi da due piani adiacenti, distanti d, sia multipla della lunghezza d'onda λ.

FIGURA 3.17
Riflessione alla Bragg di radiazione di lunghezza d'onda λ, incidente ad un angolo θ su piani reticolari di separazione d. In alto si mostra che la radiazione è diffusa ad un angolo 2θ rispetto alla direzione di incidenza

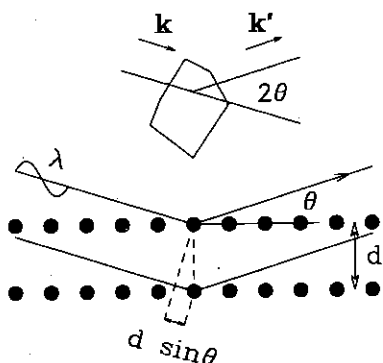
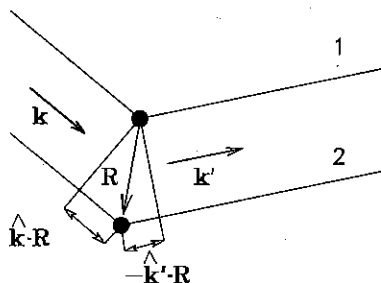



FIGURA 3.18
I raggi 1 e 2 rappresentano l'onda diffusa rispettivamente dall'atomo nell'origine e da quello traslato di $\mathbf{R}$. La differenza di cammino è data dalla proiezione di $\mathbf{R}$ lungo $\mathbf{k}$, $\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}/k$, che allunga 2, meno l'analoga proiezione lungo $\mathbf{k}'$, $\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}'/k$, che allunga 1

La riflessione speculare invocata da Bragg non implica un rimbalzo elastico su una superficie liscia: anche onde sferiche diffuse dagli atomi

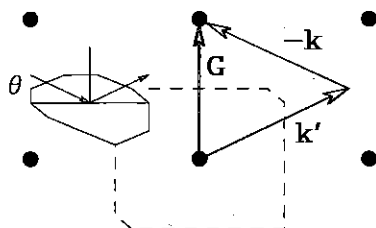
(si pensi al principio di Huygens, per semplicità) conducono alla relazione [3.14]. Consideriamo infatti l'onda piana diffusa dall'atomo nell'origine: basta imporre che la differenza di cammino tra questa e l'onda diffusa da un qualsiasi altro atomo, in posizione $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$ sia un multiplo di λ.

Come si vede dalla figura 3.18, se si ricorda che $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = k$, ciò equivale [8] a richiedere che:

$$\mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{k}'}{k} = \mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{k}}{k} + n\lambda \qquad [3.15]$$

Moltiplicando ambo i membri per $k = 2\pi/\lambda$ si può riscrivere questa equazione come: $e^{i\mathbf{R}\cdot(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} = 1$, che è la condizione di appartenenza di $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ al reticolo reciproco:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \qquad [3.16]$$

FIGURA 3.19
La condizione d'interferenza costruttiva della figura 3.18, espressa dalla equazione [3.16]. Il vettore **G** appartiene al reticolo reciproco, ossia ne unisce due nodi. Il bordo della prima zona di Brillouin, tratteggiato, biseca **G**. A sinistra è mostrato il cristallo e le direzioni del fascio incidente e diffratto

In conclusione si ha una interferenza costruttiva ogni qual volta la differenza tra i due vettori d'onda (di ugual modulo $2\pi/\lambda$) è pari ad un vettore del reticolo reciproco. Si riconosce facilmente che le condizioni

[8] Si sta supponendo – condizione di Fraunhofer – che la rivelazione sia effettuata a distanza **r** grande rispetto alle dimensioni del cristallo (agli **R**). Infatti si considera ogni punto **R** come origine di un'onda sferica $e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}/|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$, di ampiezza proporzionale all'interazione in quel punto (ad esempio alla densità elettronica $n(\mathbf{R})$ per i raggi X). Occorre quindi poter trascurare **R** nel denominatore dell'onda sferica.

[3.16] e [3.14] sono equivalenti. Infatti in base all'equazione [3.12] ad ogni vettore **G** corrisponde una famiglia di piani riflettenti di distanza interplanare $d = 2\pi / |\mathbf{G}|$, e il triangolo isoscele di figura 3.19 mostra che la condizione di Laue [3.16] si può scrivere nei termini di **G** come

$$k \sin\theta = \frac{|\mathbf{G}|}{2} = \frac{2\pi}{2d} \qquad [3.17]$$

da questa relazione scende immediatamente l'equazione [3.14] ($n = 1$ equivale a considerare il vettore **G** più corto tra quelli perpendicolari ai piani dati).

3.4.2. Diffrazione da polveri

Del metodo di Laue, già citato, esistono variazioni in cui si impiegano rivelatori di piccolissima accettanza angolare al posto della pellicola fotografica, per misure di precisione su monocristalli.

Non è necessario però avere un monocristallo di un composto per ricavarne informazioni sulla struttura cristallina. In particolare si può ottenere diffrazione anche da polveri, ossia da un numero elevatissimo di cristallini orientati casualmente. Nel metodo di Debye-Scherrer, così chiamato dal nome degli ideatori, si impiega radiazione monocromatica [9]; la condizione di Bragg implica che ogni famiglia di piani può dare diffrazione solo per un ben preciso valore di θ, pari a $\sin^{-1}(\lambda/2d)$. Nelle polveri contribuiranno allora solo quei grani orientati in modo che il fascio incida su di essi ad un angolo θ; la figura 3.20a, che mostra la direzione del fascio diffratto, $\mathbf{k}'$, può essere ruotata attorno alla direzione del fascio incidente, $\mathbf{k}$, per generare altre geometrie permesse: la radiazione diffratta uscirà allora secondo coni con asse parallelo a $\mathbf{k}$ (cfr. fig. 3.20b) e vi sarà uno di questi coni per ogni famiglia di piani cristallografici, ossia per ogni vettore del reticolo reciproco. La rivelazione più semplice consiste nel mettere una pellicola di fronte al campione, perpendicolare al fascio incidente: i diversi coni di diffrazione proietteranno anelli concentrici su di essa. Per una determinazione quantitativa i fasci diffratti, uno per famiglia, possono venir intercettati facendo ruotare un rivelatore in un semipiano contenente $\mathbf{k}$ (che interseca tutti i coni) e registrandone i conteggi in funzione di θ; in

[9] Il monocromatore, sia per raggi X, sia per neutroni o elettroni, altro non è che un singolo cristallo, opportunamente orientato. Un collimatore che limita l'angolo di diffrazione seleziona automaticamente le lunghezze d'onda corrispondenti.

alternativa si possono coprire con molti piccoli rivelatori porzioni maggiori di angolo solido e sommare i contributi corrispondenti allo stesso valore di θ. Un tipico risultato è mostrato in figura 3.21.

FIGURA 3.20
Metodo di Debye-Scherrer. a: Condizione di Laue per un grano; la figura può essere ruotata attorno a **k** per generare il cono dei fasci **k**$'$ diffratti da tutti i cristalliti che soddisfano la condizione nella polvere. b: I coni possono essere rivelati con una lastra – o una matrice di rivelatori – nel piano π_1, o con un singolo rivelatore che si muove nel piano π_2

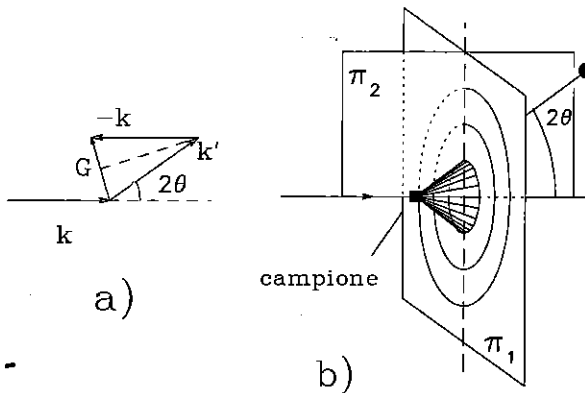
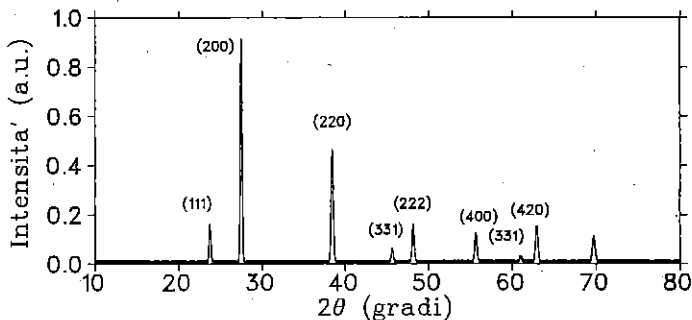



FIGURA 3.21
Spettro di polveri del KBr, ottenuto con raggi X

Il metodo delle polveri aprì la strada alla individuazione di un grande numero di strutture di materiali non disponibili come monocristalli, in

particolare di metalli. Ancora oggi questo metodo fornisce una caratterizzazione di base, utilizzata a scopo diagnostico nella preparazione dei materiali.

3.4.3. Fattori di forma e di struttura

L'ampiezza dell'onda diffratta in $\mathbf{r}$ è l'integrale dei contributi provenienti da tutti i punti $\mathbf{R}$ del cristallo. Consideriamo dapprima i raggi X, per i quali questi contributi sono proporzionali alla densità degli elettroni diffusori, $n(\mathbf{R})$, e al fattore di fase $e^{i\mathbf{R}\cdot(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}$, illustrato in figura 3.18, che tiene conto del particolare cammino ottico. Data la periodicità del cristallo, conviene esprimere $\mathbf{R}$ come $\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_j + \boldsymbol{\rho}$, dove $\mathbf{R}_i$ è il vettore del reticolo di Bravais (trasla di cella in cella), $\mathbf{r}_j$ visita i diversi atomi della base e $\boldsymbol{\rho}$ esplora la densità elettronica attorno ad ogni atomo. L'ampiezza allora si può scrivere:

$$\mathcal{A} = \sum_{i,j} e^{i(\mathbf{R}_i+\mathbf{r}_j)\cdot(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} \int d\boldsymbol{\rho}\, n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{i\boldsymbol{\rho}\cdot(\mathbf{k}'-\mathbf{k})} \tag{3.18}$$

Consideriamo solo i picchi di Bragg, per i quali $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$: il picco è dovuto alla somma di indice i sulle N celle del fattore $\exp(i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{G}) = 1$, quindi ha ampiezza proporzionale ad N (e larghezza in $\mathbf{k}$, da un conto classico (Born, Wolf, 1964), proporzionale a 1/N).

L'integrale su ρ viceversa definisce il *fattore di forma atomico*, $f_j(\mathbf{G}) \equiv \int d\boldsymbol{\rho}\, n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{G}}$. Il suo significato è analogo a quello della larghezza della singola fenditura nei reticoli di Ronchi dell'ottica: esso modula l'ampiezza di diffrazione del reticolo, riducendola per vettori $\mathbf{G}$ grandi in modulo rispetto all'inverso dell'estensione della nube elettronica. L'ampiezza totale risulta

$$\mathcal{A} = N \sum_j f_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{r}_j\cdot\mathbf{G}} \tag{3.19}$$

pari a N volte l'ampiezza diffusa dalla singola cella, che corrisponde alla sommatoria su j e viene chiamata *fattore di struttura*. Il fattore di struttura rappresenta la differenza di fase che si accumula nella singola cella ed è di interpretazione particolarmente semplice nei cristalli monoatomici, dove si può isolare dal fattore di forma: ad esempio esso determina la scomparsa dei picchi nelle direzioni [100] dei cristalli cubici a corpo centrato, dove la radiazione è cancellata dall'interferenza distruttiva tra i contributi degli atomi ai vertici e quelli degli atomi al centro della cella convenzionale.

Tornando al fattore di forma, per i raggi X esso coincide con la trasformata di Fourier spaziale della densità elettronica, che è distribuita su distanze confrontabili con il passo del reticolo. Quindi ci si può attendere che questo fattore influenzi apprezzabilmente l'ampiezza dei diversi picchi. Procedendo all'inverso si può ricavare una misura sperimentale dell'estensione media delle nuvole elettroniche antitrasformando la funzione $\mathcal{A}(\mathbf{G})$ (che però negli esperimenti è ricavata solo per un numero finito di punti, in corrispondenza dei vettori del reticolo reciproco che soddisfano la condizione di Bragg).

Una descrizione analoga vale per la diffrazione degli elettroni, se si sostituisce il potenziale medio alla densità $n(\boldsymbol{\rho})$, ed anche dei neutroni, se viceversa si interpreta $n(\boldsymbol{\rho})$ come la densità nucleare. La differenza sostanziale in quest'ultimo caso sta nel fatto che l'interazione coi nuclei è a corto raggio: i neutroni "vedono una fenditura" di larghezza molto piccola rispetto a quella "vista" dai raggi X ed il loro fattore di forma risulta quindi essere una costante, indipendente da $\mathbf{G}$ (almeno sulle scale degli Å^{-1}, i vettori d'onda utilizzati in diffrazione). Ciò può costituire un vantaggio nell'uso dei neutroni rispetto ai raggi X. A volte è necessario esplorare la zona dello spazio reciproco che corrisponde alle piccole distanze interplanari, ossia ai grandi valori di G (ad esempio per ottenere una buona risoluzione in strutture con lievi distorsioni di una data simmetria); mentre per i raggi X il fattore di forma riduce rapidamente l'intensità dei picchi di Bragg all'aumentare di $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| \doteq G$, i picchi neutronici, grazie al fattore di forma costante, restano unicamente determinati dal fattore di struttura e quindi ben visibili.

Queste considerazioni non sono più valide se si utilizza la diffusione magnetica dei neutroni sulle densità di spin elettroniche dei composti magnetici. In questo caso i fattori di forma tornano a dipendere apprezzabilmente dal vettor d'onda e quindi forniscono potenzialmente informazioni sulla localizzazione dei momenti magnetici ordinati nel cristallo, ma nel contempo limitano la regione di spazio reciproco esplorabile a bassi valori di $G = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ (ossia a piccoli angoli tra $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$).

3.5
Gli elettroni nei cristalli

Abbiamo riconosciuto il reticolo periodico come scheletro ideale dei cristalli; occorre rivestirlo ora dei suoi componenti materiali. Questi componenti – elettroni e nuclei, caratterizzati dal loro valore della carica, del momento magnetico e della massa – hanno una dinami-

ca all'interno del cristallo: nell'approssimazione adiabatica i primi si muovono in un potenziale cristallino statico, mentre i secondi vibrano attorno a posizioni d'equilibrio. Le eccitazioni dinamiche sono soluzioni di equazioni del moto che obbediscono alla simmetria traslazionale scritta nell'equazione [3.4]. Le soluzioni stesse, che sono i modi normali di un moto collettivo, ossia rispettivamente gli stati elettronici e le onde di vibrazione reticolare, non possiedono la medesima simmetria traslazionale, ma ne risentono in modo nettissimo.

L'influenza della periodicità è racchiusa in un potentissimo teorema, che fu dimostrato da Felix Bloch e, contemporaneamente, da M. J. O. Strutt, nel 1928; esso afferma in sostanza che tutte le eccitazioni di cui parliamo – le funzioni d'onda elettroniche e quelle che descrivono gli spostamenti degli ioni dai loro siti d'equilibrio, ma anche, ad esempio, le onde di magnetizzazione nei materiali magnetici ordinati – sono scomponibili in due fattori, di cui uno è un'ampiezza complessa che ha la stessa periodicità del reticolo, mentre l'altro è un fattore di fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, che non ha la periodicità del reticolo. La conseguenza è che per descrivere un elettrone o una vibrazione reticolare in un cristallo ideale basta conoscerne la descrizione all'interno di una cella (l'ampiezza complessa periodica) ed in più il valore di quel vettor d'onda $\mathbf{k}$ caratteristico che ne pilota la fase nel piano complesso di cella in cella.

Il teorema di Bloch, dal punto di vista matematico, ha dei precedenti in aspetti della teoria delle equazioni differenziali lineari del second'ordine, affrontati nel 1868 da Mathieu e nel 1883 da Floquet. Come vedremo il teorema introduce una enorme semplificazione nella descrizione delle proprietà dei cristalli, anche se il punto di partenza del lavoro di Bloch in preparazione della sua tesi di dottorato era più modesto; ricordiamolo con le sue parole: "Il problema principale era di spiegare come gli elettroni potessero sgattaiolare tra tutti gli ioni del metallo, evitando di avere un libero cammino medio dell'ordine delle distanze interatomiche".

3.5.1. Teorema di Bloch

Per concretezza fissiamo le idee, come fece Bloch in origine, su uno degli elettroni del cristallo; senza scendere nel dettaglio di come è fatta la sua hamiltoniana $\mathcal{H}$, sappiamo per certo che essa dovrà essere invariante per traslazioni di vettori del reticolo diretto, $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$: se spostiamo il reticolo infinito di un numero intero di passi il potenziale periodico a cui è soggetto l'elettrone resta il medesimo. Con questa sola ipotesi il teorema di Bloch asserisce che, *per ogni autostato* ψ

dell'hamiltoniana $\mathcal{H}$ esiste un vettore **k** *per mezzo del quale l'autostato può essere scritto come:*

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad [3.20]$$

dove u è una funzione periodica: $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Abbiamo aggiunto **k** a pedice sia di u, sia di ψ perché, proprio in virtù del teorema che stiamo per dimostrare, ognuna delle autofunzioni [3.20], che d'ora in avanti chiameremo *onde* o *funzioni di Bloch*, è contraddistinta da uno di questi vettori. Procederemo prima ad una dimostrazione formale del teorema e poi alla discussione del suo significato fisico.

In meccanica quantistica l'invarianza di $\mathcal{H}$ si esprime dicendo che, se $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ è l'operatore che trasla lo stato $\psi(\mathbf{r})$ – ovvero $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ – gli operatori $\mathcal{H}$ e $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ commutano. Ne consegue che, se $\psi(\mathbf{r})$ è un autostato di $\mathcal{H}$, anche gli infiniti $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$ – uno per ogni vettore **R** del reticolo diretto – lo sono, e che, in più, la $\psi(\mathbf{r})$ è pure autostato degli operatori di traslazione. Gli operatori $\mathcal{T}$ sono unitari, poiché la traslazione non modifica la norma delle autofunzioni, e quindi hanno autovalori complessi di modulo 1, esprimibili come $e^{i\alpha}$, per mezzo di una fase α nel piano di Gauss. Consideriamo in particolare i tre vettori primitivi $\mathbf{a}_i$, $i = 1,2,3$: se α_i è la fase dell'autovalore di $\mathcal{T}_{\mathbf{a}_i}$ relativo a ψ, si può scrivere, definendo $k_i \equiv \alpha_i / |\mathbf{a}_i|$

$$\mathcal{T}_{\mathbf{a}_i}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_i) = e^{ik_i a_i}\psi(\mathbf{r}) \qquad [3.21]$$

In questo modo si ottengono le tre componenti k_i di un vettore **k** che permette di scrivere l'autovalore relativo a $\psi \equiv \psi_{\mathbf{k}}$ per qualsiasi operatore di traslazione $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$, con $\mathbf{R}=\sum_i n_i\mathbf{a}_i$ appartenente al reticolo. Infatti, dato che le traslazioni commutano tra di loro [10], l'autovalore relativo a $\psi_{\mathbf{k}}$ sarà $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, come si verifica facilmente applicando in successione le traslazioni elementari.

In definitiva abbiamo dimostrato che per gli autostati di $\mathcal{H}$ vale:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad [3.22]$$

Da questa relazione scende facilmente l'equazione [3.20], che abbiamo dato come enunciato del teorema: basta controllare che $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv$

[10] Che le traslazioni commutino significa semplicemente che applicando in successione due traslazioni in un dato ordine o in ordine inverso si giunge al medesimo risultato. Questa proprietà è essenziale perché garantisce che si possono sempre scegliere autostati di $\mathcal{H}$ che soddisfano l'equazione [3.21], anche quando essi sono degeneri (per una dimostrazione rigorosa cfr. Ziman, 1975).

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ è effettivamente una funzione con la periodicità del reticolo, facendo uso dell'equazione [3.22].

La dimostrazione è del tutto analoga per le soluzioni di un'equazione classica del moto governata da una hamiltoniana che goda delle stesse simmetrie traslazionali. Le vibrazioni dei nuclei atomici possono essere descritte in una prima approssimazione classica, e ricadono anche in questo caso sotto il teorema di Bloch (cfr. par. 3.8). Non ci si deve quindi far fuorviare dal linguaggio operatoriale qui adottato: il teorema di Bloch non è per sua natura quantistico.

Nel resto del paragrafo ritorneremo ad occuparci esclusivamente di elettroni. Discutiamo innanzitutto il significato fisico che il vettore $\mathbf{k}$ riveste per essi. L'esempio più semplice di onde di Bloch sono le autofunzioni dell'elettrone libero, ossia le onde piane; per esse il fattore periodico $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ vale 1, e infatti gli elettroni liberi sono un caso limite di autofunzioni relative ad un potenziale cristallino, il potenziale costante (che può anche essere considerato periodico, essendo invariante per qualsiasi traslazione).

Sappiamo che il vettor d'onda $\mathbf{k}$ è proporzionale al momento lineare dell'onda piana, $\hbar\mathbf{k}$. Quindi in questo caso particolare l'etichetta $\mathbf{k}$ che il teorema di Bloch garantisce ad ogni stato riveste il significato di autovalore del momento lineare (in unità di $\hbar$).

In base alla [3.20], ad ogni onda di Bloch corrisponde una particolare onda piana, ma le onde di Bloch non sono in generale autofunzioni del momento lineare; infatti applicando l'operatore $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ all'intera onda di Bloch si ottiene

$$\hbar\mathbf{k}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[-i\hbar\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]$$

ossia un contributo $\hbar\mathbf{k}$ dall'onda piana che modula l'ampiezza periodica $u_{\mathbf{k}}$, *più* un secondo contributo, che non è più proporzionale all'autofunzione complessiva. D'altro canto la conservazione del momento lineare discende nello spazio libero dalla completa invarianza traslazionale, che nel cristallo è ristretta alle sole traslazioni discrete del reticolo.

Ma $\mathbf{k}$ conserva in parte il suo legame con la quantità di moto, non già quella del singolo elettrone, bensì quella scambiata negli urti. In un urto infatti se l'elettrone di Bloch aumenta il suo vettor d'onda della quantità $\delta\mathbf{k}$, esso acquista un momento pari ad $\hbar(\delta\mathbf{k} + \mathbf{G})$, dove $\mathbf{G}$ è un qualunque vettore del reticolo reciproco (incluso quello nullo); la variazione di momento $\hbar\mathbf{G}$ viene fornita dal cristallo nel suo insieme. Questa conservazione a meno di quantità discrete può essere vista come conseguenza della invarianza per traslazioni discrete e giustifica il

nome di *momento cristallino* che si riserva a **k**.

Il teorema di Bloch garantisce che con **k**, al di là del suo significato fisico, si possono etichettare gli autostati, come avviene con i buoni numeri quantici per gli stati atomici. Il fatto che l'etichetta sia il momento cristallino, ossia il vettor d'onda dell'onda piana associata alla funzione di Bloch fa sì che ciascun autostato corrisponda ad un punto nello spazio reciproco.

3.5.2. Condizioni al contorno di Born-von Kármán e numero degli stati

Prima di affrontare modelli realistici per gli elettroni nei diversi materiali, e cioè di determinarne funzioni d'onda e spettro dei livelli, conviene calcolare il numero degli autostati disponibili. Esso è determinato univocamente dalle dimensioni del cristallo, attraverso le condizioni al contorno sulle autofunzioni; equivale infatti al numero di punti **k** nello spazio reciproco che corrispondono ad autostati elettronici ammessi. Questi punti sono distribuiti entro un volume dello spazio reciproco nel quale il modulo del vettore **k** varia tra zero (l'onda piana costante, di lunghezza d'onda infinita) ed un valore massimo, determinato dal passo del reticolo.

Per procedere al conteggio occorre fissare esplicitamente le condizioni al contorno; se si suppone che il cristallo sia un parallelepipedo di spigoli $L_i\mathbf{a}_i$ (L_i interi), ciò equivale a specificare il valore della funzione d'onda e della sua derivata sul bordo. Ad esempio si potrebbe imporre che le onde (piane, per fissare le idee, ma lo stesso criterio vale per le onde di Bloch) abbiano nodi sui bordi, come si richiede per le onde elastiche in una corda.

È equivalente e più conveniente una scelta alternativa, che può apparire arbitraria, ma che evita di vincolare il risultato ad una particolare forma del campione. Si tratta delle *condizioni cicliche* (o di Born-von Kármán), in base alle quali il cristallo è replicato infinite volte nello spazio, oppure – il che è lo stesso – ogni suo estremo viene fatto combaciare con l'estremo opposto, al di là dell'origine. La condizione, che per un filo monodimensionale equivarrebbe a chiuderlo in una circonferenza, è espressa da:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + L_i\mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad [3.23]$$

Per uno stato di Bloch (equazione [3.22]) questo implica che $e^{i\mathbf{k}\cdot L_i\mathbf{a}_i} = 1$, $i = 1,2,3$, ossia, ricordando le relazioni di ortogonalità tra i vettori primitivi $\mathbf{g}_i$ del reticolo reciproco e quelli del reticolo

diretto (equazione [3.9]), che:

[3.24] $$\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{L_i}\mathbf{g}_i \quad (m_i \text{ interi})$$

Quindi sono ammessi solo valori discreti del vettor d'onda **k**, spaziati uniformemente e assai finemente: la distanza tra uno di essi ed i punti immediatamente vicini è g_i/L_i, dove L_i è un numero dell'ordine di 10^8 per cristalli di qualche cm^3.

Per contare quanti stati sono disponibili in tutto occorre però esplorare l'estremo dei grandi vettori d'onda. Esistono ad esempio i vettori primitivi del reticolo reciproco, $\mathbf{g}_i$, che si ottengono dall'equazione [3.24] per $m_i = L_i$, per i quali vale l'equazione [3.6]: $e^{i\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{R}} = 1$. Da questa condizione e dal teorema di Bloch si ricava che la funzione d'onda $\psi_{\mathbf{g}_i}(\mathbf{r})$ è una funzione periodica (infatti dà luogo all'autovalore 1 per qualsiasi traslazione reticolare); si ricava inoltre che all'onda di Bloch etichettata da $\mathbf{k}' = \mathbf{g}_i + \mathbf{k}$ corrisponde lo stesso autovalore degli operatori di traslazione $\mathcal{T}_\mathbf{R}$ che all'onda etichettata da **k** (infatti $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}$). Questi due vettori, **k** e **k**′, sono quindi etichette equivalenti per entrambi gli autostati.

In realtà vi sono infinite etichette equivalenti, una per ogni $\mathbf{k}' = \mathbf{G} + \mathbf{k}$, con **G** appartenente al reticolo reciproco. La descrizione degli stati in termini dei vettori d'onda risulta già completa entro una singola cella del reticolo reciproco ed i vettori **k** che giacciono al di fuori di essa riproducono stati già rappresentati da vettori al suo interno. Conviene scegliere come cella di riferimento quella centrata nell'origine, ossia la prima zona di Brillouin; il momento cristallino totale di tutti gli stati contenuti in questa cella (la somma di tutti i valori di **k** interni) è nullo e per questo motivo la scelta risulterà opportuna. Ci si riferisce alla descrizione di tutti gli stati entro la sola prima zona come allo *schema della zona ridotta.*

Possiamo contare molto rapidamente quanti valori distinti di **k** esistono: considerando per semplicità un reticolo cubico di passo a, si ha un valore ogni $2\pi/La$ (equazione [3.24]) per ciascuna delle tre direzioni in cui si estende la cella, che è definita da

[3.25] $$-\frac{\pi}{a} \leq k_i < \frac{\pi}{a}$$

In totale ci sono $N = [(La/2\pi)(2\pi/a)]^3 = L^3$ valori, cioè *un numero di valori nella prima zona di Brillouin pari al numero delle celle contenute nel reticolo diretto.* Ciascuno di essi occupa un volume pari ad un N-esimo del volume della zona – $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3 / N = 8\pi^3/N v_{cella} = 8\pi^3/V$,

dove v_{cella} è il volume di una cella del reticolo diretto e V quello di tutto il cristallo. Questo conteggio è utile perché nel seguito valuteremo le somme sugli stati $\mathbf{k}$ trattandoli come un continuo, e cioè sostituendo alla sommatoria sul volume unitario il corrispondente integrale, opportunamente normalizzato

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} \tag{3.26}$$

3.5.3. Legame forte (*tight binding*)

Fino ad ora abbiamo discusso una classificazione degli stati elettronici in un cristallo basata su considerazioni puramente geometriche. Per studiare la dinamica degli elettroni occorre risolvere l'equazione di Schrödinger, della quale abbiamo sfruttato per adesso solo le proprietà di simmetria traslazionale. Ci proponiamo di ricavare gli autovalori dell'energia (i livelli energetici) per ciascuno stato identificato da un valore di $\mathbf{k}$ all'interno della prima zona di Brillouin del reticolo reciproco, ossia una funzione $\epsilon = \epsilon(\mathbf{k})$.

Mostreremo che la distribuzione dei livelli energetici costituisce un quasi continuo di valori permessi, interrotto da intervalli di valori proibiti; questo andamento, descritto dalla funzione $\epsilon(\mathbf{k})$, definisce la struttura a bande di energia del solido e l'esistenza di intervalli proibiti tra le bande è dovuta alla natura periodica del reticolo.

Allo scopo di illustrare come insorge la struttura a bande, iniziamo dal cosiddetto legame forte, o *tight binding*, che considera gli elettroni ancora prevalentemente associati ciascuno al proprio atomo; si tratta quindi del modello naturale per gli elettroni più esterni dei materiali non metallici (isolanti e semiconduttori), ma, come vedremo, esso è rilevante anche per i metalli di transizione. Questo modello, oltre a costituire un approccio realistico alla struttura elettronica di diversi materiali, consente di confrontare direttamente i livelli energetici del solido con quelli della specie atomica che lo compone, mettendo in luce il meccanismo di formazione delle bande.

Supponiamo di avere a che fare con un solido monoatomico del quale siano note le funzioni d'onda dell'atomo isolato, $\psi_n^a(\mathbf{r})$, la cui densità di probabilità va rapidamente a zero al di là di un certo raggio. $\mathcal{H}^a$ è l'hamiltoniana atomica e l'indice n rappresenta globalmente i numeri quantici dello stato; si può scrivere quindi

[3.27] $$\mathcal{H}^a \psi_n^a(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}^a(\mathbf{r}) \right\} \psi_n^a(\mathbf{r}) = \epsilon_n^a \psi_n^a(\mathbf{r})$$

Possiamo immaginare di costruire il solido avvicinando gradatamente tra di loro gli N atomi che lo compongono; questo assemblaggio i-potetico del solido mantiene ad ogni stadio la struttura periodica del cristallo reale, partendo da una struttura estremamente rarefatta.

Se trattiamo gli elettroni con il campo autoconsistente ad ogni stadio intermedio la loro hamiltoniana conterrà un potenziale periodico della forma [3.2], nel quale, per il momento, trascuriamo il termine di scambio:

[3.28] $$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r})$$

Se all'inizio gli atomi sono lontani tra di loro (il passo reticolare è molto grande rispetto al raggio atomico) si può considerare il potenziale come somma dei potenziali atomici centrati sui diversi nodi $\mathbf{R}$ del reticolo rarefatto, $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}^a(\mathbf{r}+\mathbf{R})$. Ciò equivale a trascurare l'elemento di matrice del potenziale di un atomo sulle autofunzioni centrate su atomi diversi. Si verifica immediatamente che in queste condizioni ciascuna funzione atomica $\psi_n^a(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, indipendentemente dal nodo $\mathbf{R}$ su cui ha centro, è autostato di $\mathcal{H}$ con il medesimo autovalore ϵ_n^a.

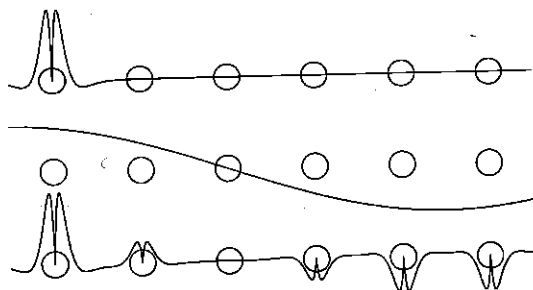
Per semplicità ci concentreremo nel seguito su una funzione atomica non degenere di tipo s (se considerassimo funzioni $p, d, \cdots$ dovremmo sostituire alla singola ψ_n^a una opportuna combinazione lineare delle funzioni degeneri che corrispondono a questi livelli). Con le N funzioni atomiche, divenute degeneri nel cristallo, si può costruire l'onda di Bloch di vettor d'onda $\mathbf{k}$

[3.29] $$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n^a(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

È immediato verificare che si tratta proprio di una funzione di Bloch; per mostrarlo basta calcolarne l'autovalore dell'operatore di traslazione, $\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi_{n\mathbf{k}} = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'}\psi_{n\mathbf{k}}$, ridefinendo il vettore corrente $\mathbf{R}$ della sommatoria della [3.29] come $\mathbf{R}-\mathbf{R}'$.

La funzione $\psi_{n\mathbf{k}}$, che nella sua versione più completa è un equivalente della funzione MOLCAO del par. 2.15.2 (nei solidi la si chiama semplicemente LCAO), ha su ciascun sito l'andamento tipico delle funzioni atomiche ed è modulata di sito in sito dall'onda piana, come è mostrato in figura 3.22. Essa è anche normalizzata, finché la sovrapposizione tra funzioni centrate su siti distinti è trascurabile. In quest'ap-

prossimazione, ossia finché il potenziale dell'equazione [3.28] coincide nell'intorno di ogni atomo con il corrispondente potenziale atomico, $\psi_{n\mathbf{k}}$ è un autostato dell'elettrone nel cristallo rarefatto.

FIGURA 3.22
Sopra: funzione d'onda atomica; in mezzo: onda piana; sotto: corrispondente funzione d'onda di legame forte. Sono rappresentate le parti reali delle funzioni, in una dimensione

Se però continuiamo ad avvicinare tra loro gli atomi la sovrapposizione tra le funzioni d'onda atomiche centrate su siti distinti non è più trascurabile, e neppure lo è l'elemento di matrice del potenziale atomico sulla funzione d'onda del nodo vicino. Ciò significa che le funzioni d'onda iniziano a rimescolarsi tra loro e, di conseguenza, a produrre un differente potenziale autoconsistente. Il potenziale periodico cristallino non sarà più la semplice somma dei potenziali atomici e dovremo incominciare a trattare $\delta\mathcal{V} = \mathcal{V} - \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}^a(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ come una perturbazione. Rispetto ad essa la funzione $\psi_{n\mathbf{k}}$ dell'equazione [3.29] rappresenta l'autostato all'ordine zero, che serve per ricavare perturbativamente come si spostano i livelli energetici al primo ordine in questa graduale costruzione del solido; in particolare $\epsilon_n(\mathbf{k})$ varia di

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_n^a = \int \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\delta\mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad [3.30]$$

dove si è trascurata la correzione dovuta alla normalizzazione delle $\psi_{n\mathbf{k}}$, che contribuisce solo a ordini superiori in $\delta\mathcal{V}$. Sostituendo l'autostato all'ordine zero (equazione [3.29]) l'integrale si sviluppa in

$$
\begin{aligned}
&\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_n^a = \\
&= N^{-1} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \int \psi_n^{a*}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\delta\mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_n^a(\mathbf{r}-\mathbf{R}')d\mathbf{r}\ \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} = \\
&= \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \frac{\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{N} \int \psi_n^{a*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{R}')\delta\mathcal{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\psi_n^a(\mathbf{r}-\mathbf{R}')d\mathbf{r} = \\
&= \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_n^{a*}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\delta\mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_n^a(\mathbf{r})d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3.31}
$$

dove al primo passaggio si è sostituito $\mathbf{R} \to \mathbf{R} + \mathbf{R}'$ nella prima delle due sommatorie sul reticolo e si è sfruttata la periodicità di $\delta\mathcal{V}$, al secondo passaggio si è sostituita la variabile d'integrazione $\mathbf{r} \to \mathbf{r} - \mathbf{R}'$, e da ultimo la sommatoria su $\mathbf{R}'$ di termini indipendenti da $\mathbf{R}'$ ha fornito un fattore N. Ora dobbiamo valutare quali termini di queste somme danno contributi apprezzabili, ricordando che le funzioni d'onda atomiche decadono rapidamente. Il loro valore si riduce grandemente già sui primi vicini, anche se il fattore $\delta\mathcal{V} = \mathcal{V} - \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}^a(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, che contiene il potenziale periodico, intenso su tutti i siti, ne amplifica il contributo agli integrali della [3.31]; viceversa per semplicità supporremo che la sovrapposizione tra due funzioni d'onda centrate su siti secondi vicini sia sufficientemente piccola da rendere trascurabili i corrispondenti integrali (l'approssimazione naturalmente migliora includendo qualche termine in più). In definitiva possiamo scrivere

$$
\begin{aligned}
\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_n^a &\approx \int |\psi_n^a(\mathbf{r})|^2\, \delta\mathcal{V}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \\
&+ \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_n^{a*}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\delta\mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_n^a(\mathbf{r})d\mathbf{r} \equiv \\
&\equiv -\alpha_n + \sum_{\mathbf{R}} \gamma_{n\mathbf{R}}\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}
\end{aligned} \tag{3.32}
$$

dove si è definito $\alpha_n \equiv -\int |\psi_n^a(\mathbf{r})|^2\, \delta\mathcal{V}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ (una quantità intrinsecamente positiva, visto che il cristallo è stabile), $\gamma_{n\mathbf{R}} \equiv \int \psi_n^{a*}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ $\delta\mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_n^a(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, e la somma su $\mathbf{R}$ è limitata ai vettori di traslazione che congiungono i primi vicini all'origine.

Facciamo un esempio concreto: un reticolo cubico con funzioni d'onda ψ_n^a in onda s. Grazie alla simmetria cubica i sei termini $\gamma_{n\mathbf{R}}$ nella somma all'ultimo membro della equazione [3.32] sono tutti uguali tra

loro – indichiamoli con $\gamma_\mathbf{a}$. Allora

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) = \epsilon_s^a - \alpha + 2\gamma_\mathbf{a} \sum_{i=1}^{3} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i \tag{3.33}$$

Abbiamo ottenuto che al livello atomico ϵ_s^a si sostituisce un quasi continuo di N stati, ciascuno caratterizzato dal vettor d'onda $\mathbf{k}$, come richiesto dal teorema di Bloch, e ciascuno con un'energia leggermente diversa (il modello conserva la sua validità finché $\gamma_\mathbf{a}$ resta una quantità piccola rispetto alla separazione tra i livelli atomici). Questa banda di energie permesse per gli elettroni del cristallo è centrata attorno ad $\epsilon_s^a - \alpha$ ed è larga $12|\gamma_\mathbf{a}|$; in figura 3.23 se ne mostra l'andamento per vettori $\mathbf{k}$ perpendicolari a [001], all'interno della prima zona di Brillouin, mentre in figura 3.24 sono mostrate due bande derivanti da successivi stati atomici, che evidenziano l'esistenza di intervalli proibiti di energia. Gli intervalli proibiti originano direttamente dalla separazione tra gli autovalori discreti dell'energia dell'atomo componente; nel solido l'interazione col potenziale periodico (attraverso $\gamma_{n\mathbf{R}}$) apre ciascun autovalore in una banda quasi continua, composta da un fitto insieme di N $\sim 10^{23}$ livelli energetici, come mostra schematicamente la figura 3.25.

FIGURA 3.23
$\epsilon_n(\mathbf{k})$ dal modello del legame forte in una sezione bidimensionale della prima zona di Brillouin

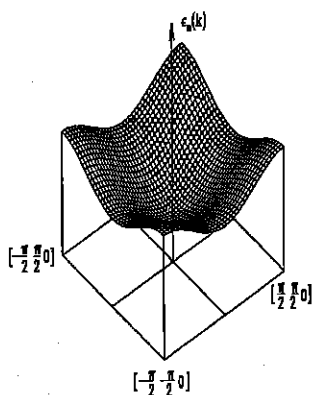



FIGURA 3.24
Due bande in approssimazione di legame forte, derivanti da due successivi livelli atomici s in un reticolo cubico. È riportata $\epsilon_{\mathbf{k}}$ in due direzioni all'interno della prima zona di Brillouin. Si noti che la banda $n+1$ è più larga della banda n, a causa della maggior estensione del corrispondente orbitale atomico. Inoltre non esistono livelli nell'intervallo tratteggiato compreso tra la cima della banda n ed il fondo della banda $n+1$

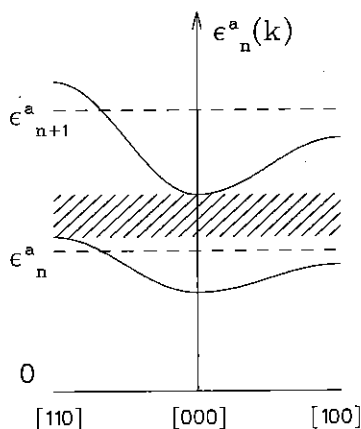
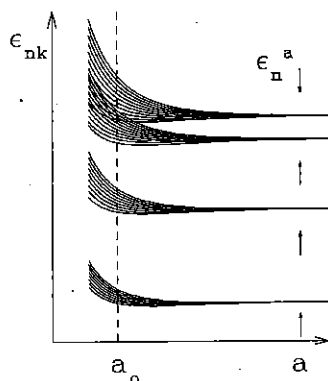



FIGURA 3.25
Andamento dei livelli nel legame forte in funzione della distanza tra i nuclei, α. Alla distanza di equilibrio α_0, i livelli atomici si sono allargati in bande permesse di energia, separate da un gap. Lo spostamento medio dei livelli rispetto ad ϵ_n^a è dovuto al termine α_n, ossia al valore medio del potenziale $\delta\mathcal{V}$, la differenza tra la pura somma dei potenziali atomici ed il vero potenziale cristallino, mentre l'apertura della banda è dovuta ai termini $\gamma_{n\mathbf{R}}$, ossia anche alla sovrapposizione tra le funzioni atomiche dei primi vicini. La perturbazione è più forte sui livelli esterni

3.5.4. Classificazione dei solidi in base alla struttura a bande

Dall'esistenza di bande permesse separate da bande proibite scende la fondamentale distinzione tra i solidi isolanti e conduttori, che sfuggirebbe completamente ad ogni tentativo classico di interpretazione. L'interpretazione quantistica risale ad Alan Wilson, che per primo nel 1931 formulò chiaramente il concetto di bande di energia. La distinzione è fornita molto semplicemente dall'occupazione delle bande, in base al fatto che solo gli elettroni delle bande semipiene conducono.

Infatti gli elettroni delle bande piene non partecipano alla conduzione elettrica; l'applicazione di un campo elettrico non può alterare il loro momento medio, che è nullo perché per ogni stato $\mathbf{k}$ esiste uno stato $-\mathbf{k}$. Essi potrebbero essere eccitati solo se si fornisse loro – ma a questo scopo non basta un *piccolo* campo elettrico, del quale non risentono in alcun modo – l'energia corrispondente al salto verso i primi livelli liberi; questo è un valore che negli isolanti varia da banda a banda, da un minimo dell'ordine dell'eV, a decine di keV ed oltre (per le bande interne degli atomi pesanti), e che è in ogni caso una quantità elevatissima sulla scala delle energie termiche (300 K $\approx 1/40$ eV). Infatti per un intervallo proibito (o *gap*) di $\Delta = 5$ eV il potenziale chimico a temperatura ambiente si trova a metà della banda proibita, la distribuzione di Fermi sul primo livello vuoto vale $\exp(-\Delta/2k_BT) \sim e^{-100} \sim 10^{-44}$ e quindi la probabilità di avere anche solo un elettrone eccitato su $n \sim 10^{23}$ è in pratica nulla. Essa diventa apprezzabile solo con $\Delta < 1$ eV, nei semiconduttori (par. 3.7).

Viceversa la banda semipiena ha un quasi-continuo di N livelli accessibili e può condurre (ossia sbilanciare la sua distribuzione di velocità, in modo che gli elettroni acquistino una velocità media – di *deriva* – non nulla, come vedremo al par. 3.6.1).

La prima importante conseguenza è che le bande che derivano dai livelli atomici più interni non contribuiscono in ogni caso alla conduzione, per la quale basta considerare gli elettroni più esterni, o di valenza.

Il caso più semplice di banda semipiena è quello dei metalli alcalini: i livelli pieni delle shell interne danno luogo a bande completamente riempite, mentre l'orbitale esterno, ns (qui n è il numero quantico principale dell'atomo), si allarga in una banda che, tenendo conto della degenerazione di spin, contiene due livelli per ciascun atomo. In totale si hanno $2N$ livelli occupati da N elettroni e quindi un metallo. In modo simile si comportano i metalli nobili Cu, Ag e Au, nei quali si realizza un'inversione, che conduce alla configurazione $(nd)^{10}(n+1)s^1$.

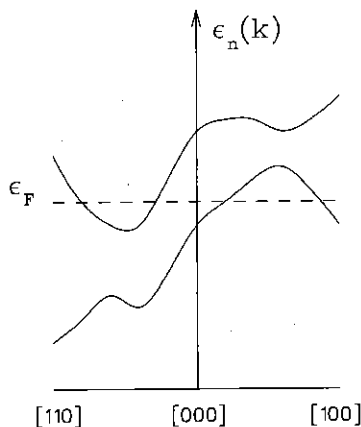
Più in generale possono essere metallici i solidi di quegli elementi che presentano riempimento parziale delle shell più esterne, in corrispondenza di un orbitale g volte degenere e di un numero di elettroni per atomo minore di g. A questa regola obbediscono i metalli di transizione, con configurazione $(nd)^1, \cdots, (nd)^9$. Si tratta tuttavia di regole ricche di eccezioni. Ad esempio l'ossigeno e gli alogeni, che avrebbero configurazione $2p^4$ e np^5, rispettivamente, sono isolanti allo stato solido. In questi casi si può pensare che l'energia di legame della molecola biatomica è maggiore di quella di una coppia di atomi nel solido: invece di un metallo dell'elemento si forma un cristallo molecolare. Questo fatto scende naturalmente da una trattazione del legame forte più generale di quella che abbiamo sviluppato al paragrafo precedente, considerando l'onda di Bloch come combinazione lineare di diversi orbitali atomici, invece che di uno singolo di essi. Un criterio simile è rilevante per gli elementi più leggeri dei gruppi IV, V e VI, molti dei quali non sono metalli, bensì isolanti, *semiconduttori* o *semimetalli*.

Il riempimento completo di un orbitale *non* determina necessariamente il carattere isolante del solido, come si potrebbe ingenuamente pensare. Infatti Zn, Cd e Hg (elementi che completano il riempimento degli orbitali nd, avendo configurazione $nd^{10}\,(n+1)s^2$, cfr. tab. 2.3), oltre che tutti gli elementi del gruppo II (Be, Mg, Ca, $\cdots$ con configurazione ns^2) sono metalli. Ciò è dovuto al fatto che nello spazio **k** tridimensionale le bande possono assumere forme assai complesse e le bande proibite possono cadere in differenti intervalli d'energia nelle diverse parti del reticolo reciproco. In particolare Wilson mostrò che negli alcalino-terrosi l'ultima banda piena, di tipo s, può sovrapporsi parzialmente con la prima vuota, di tipo p, e dar luogo ad un metallo, come è indicato schematicamente nella figura 3.26, anche se il riempimento disgiunto delle due bande avrebbe prodotto un isolante.

Inoltre in alcuni casi la struttura a bande è quella di un isolante, ma la separazione tra la cima dell'ultima banda piena ed il fondo della prima vuota, Δ, può essere inferiore a 1 eV. Se ad esempio $\Delta = 1$ eV il numero di elettroni eccitati a temperatura ambiente nella banda superiore è dell'ordine di 10^{10} cm^{-3}, piccolo, ma non nullo. Questo è il caso dei semiconduttori intrinseci (ad esempio il Si ed il Ge del IV gruppo), le cui proprietà conduttrici sono molto diverse da quelle dei metalli e sono grandemente influenzate dalla presenza di impurezze opportune (i *droganti*), come vedremo nel par. 3.7. La banda inferiore, piena, e quella superiore, vuota, vengono in questo caso ribattezzate rispettivamente *banda di valenza* e *banda di conduzione*.

Da ultimo si definiscono *semimetalli* i solidi di quegli elementi, come

il C (grafite), lo Sb e il Bi, che hanno comportamento metallico, ma bassissime densità elettroniche rispetto ai 10^{22} elettroni per cm^3 tipici dei buoni metalli, a causa di una sovrapposizione molto piccola tra banda di valenza e banda di conduzione.

FIGURA 3.26
Esempio schematico di bande in due diverse direzioni di **k**, per un metallo derivante da una configurazione atomica completa (ad esempio ns^2): la banda di conduzione ha un minimo più basso del massimo della banda di valenza. I due estremi non corrispondono allo stesso punto della zona e le bande sono separate da un intervallo proibito per ciascun valore di **k**, ma il solido è un conduttore

3.5.5. L'elettrone libero e la sfera di Fermi

Con l'approssimazione di Hartree-Fock si tien conto di tutte le interazioni a cui gli elettroni sono sottoposti per mezzo di un opportuno potenziale efficace, $\mathcal{V}$, sulla singola particella. Questo fatto induce a considerare in via preliminare forme di potenziale non necessariamente autoconsistenti, ma plausibili; si parla allora di potenziali modello e se l'equazione di Schrödinger che ne risulta è risolvibile analiticamente lo studio delle soluzioni può mettere in luce aspetti fisici importanti, anche se il potenziale scelto non approssima in modo del tutto soddisfacente quello cristallino.

Un esempio tipico è quello delle bande semipiene di un metallo; già il modello classico di Drude giustifica alcuni aspetti della conduzione metallica considerando gli elettroni come un gas di particelle non interagenti. Il concetto di gas, quindi, per quanto possa sembrare sorpren-

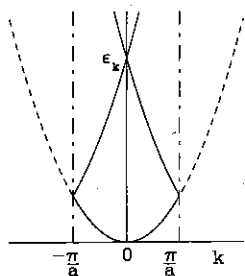
dente in riferimento a particelle cariche in un reticolo di ioni di carica opposta, deve avere un fondamento. La sua naturale estensione è il modello del gas quantistico fermionico degenere, discusso al par. 1.10.4; studiando questo modello nel contesto dei metalli si possono distinguere le inadeguatezze della teoria di Drude dovute alla natura quantistica del problema da quelle che derivano da interazioni residue nel gas. D'ora in avanti ci riferiremo a questo modello, nel quale il potenziale efficace è supposto essere $\mathcal{V}$ = costante, come al *modello dell'elettrone libero*. Si tratta di un potenziale molto diverso da quello quasi atomico del legame forte; quest'ultimo, adatto agli elettroni più interni, o agli isolanti, sembra troppo intenso per gli elettroni di conduzione di un metallo semplice [11].

Una rapida rivisitazione del modello dell'elettrone libero, immaginandone gli stati immersi nello spazio reciproco, ci consentirà di valutare il ruolo di alcune grandezze fondamentali, come la densità degli stati ed il livello di Fermi, già discussi nel contesto più generale della meccanica statistica, e di introdurre il concetto derivato di superficie di Fermi. Le dimensioni macroscopiche, ma finite, del cristallo rendono il problema equivalente a quello della particella in una scatola (un esercizio elementare di meccanica quantistica) e determinano un numero discreto di autostati, le onde piane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, di energia $\epsilon_\mathbf{k} = \hbar^2k^2/2m$, con $\mathbf{k} = \sum_i (m_i/L_i)\mathbf{g}_i$, dato dall'equazione [3.24].

Se $\mathcal{V}$ = costante l'hamiltoniana è invariante per *qualsiasi* traslazione, e quindi possiamo anche considerarla periodica – come si è visto le onde piane *sono* onde di Bloch. Di conseguenza possiamo considerare indistinguibili agli effetti pratici (nel senso del teorema di Bloch) i vettori $\mathbf{k}$ all'interno della prima zona di Brillouin e le loro repliche $\mathbf{k} + \mathbf{G}$. Le bande elettroniche si potranno allora rappresentare nel cosiddetto *schema della zona ridotta*, già incontrato nel par. 3.5.2 ed illustrato in figura 3.27.

La figura mostra l'esempio monodimensionale: due stati, k e $-k$, corrispondono alla stessa energia $\epsilon = \hbar^2k^2/2m$. In tre dimensioni l'equazione $\epsilon_\mathbf{k}$ = costante definisce sempre una superficie, che, nel caso in esame, è una sfera. Gli stati disponibili sono riempiti in modo da soddisfare il principio di Pauli: al più due elettroni, con spin opposto, per ogni valore ammesso di $\mathbf{k}$. A $T = 0$ sono occupati con questa regola gli stati di minima energia, fino ad un valore massimo $\epsilon_F \equiv \hbar^2k_F^2/2m$, che è definito dal numero totale di elettroni presenti. L'energia ϵ_F coincide con il potenziale chimico a temperatura nulla,

[11] In realtà esso descrive bene alcuni aspetti della banda semipiena nei metalli di transizione in cui si mescolano stati s e stati d, più localizzati.

FIGURA 3.27
Elettrone libero in una dimensione: l'energia $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ha l'andamento parabolico tratteggiato. Siccome $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{R}}$, il vettore $\mathbf{k}$ equivale al vettore $\mathbf{k}-\mathbf{g}$ e l'energia $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2k^2/2m$ può essere rappresentata in corrispondenza di quest'ultimo vettore, ribaltando la banda entro la prima zona di Brillouin ($-\pi/a < k < \pi/a$); questo è lo schema della zona ridotta, rappresentato a tratto continuo

$\mu(0)$ introdotto nel par. 1.2.8; supponendo di avere un elettrone per atomo (come ad esempio nei metalli alcalini), con $n = N/V$ atomi per unità di volume, con l'uso della [3.26] si ottiene

$$\frac{2}{8\pi^3}\int_{\epsilon\leq\epsilon_F} d\mathbf{k} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = n$$

da cui le due quantità k_{F} ed ϵ_{F}, chiamate rispettivamente vettor d'onda ed energia di Fermi, risultano (cfr. [1.231])

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad [3.34]$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \quad [3.35]$$

entrambe funzioni della densità n. Allo zero assoluto esse rappresentano il massimo k e la massima energia di un elettrone libero nel cristallo. Quest'ultima va calcolata dal fondo della buca di potenziale; se ad esempio le bande piene del solido sono state calcolate con il legame forte, si tratta del fondo della banda di conduzione.

La sfera nello spazio $\mathbf{k}$ delimitata dal valore $|\mathbf{k}| = k_F$ è nota come sfera di Fermi e la superficie corrispondente separa, a $T = 0$ K, gli stati occupati dagli elettroni da quelli vuoti. Quando si tiene conto dell'effetto del potenziale periodico si trova che le superfici isoenergetiche

perdono, in misura maggiore o minore, la forma sferica; la superficie di Fermi allora assume forme diverse, anche esotiche, nei vari metalli.

Notiamo che per un reticolo di passo a e densità $n = a^{-3}$ dalla [3.34] si ha $k_F \approx 3/a$, tipicamente dell'ordine di 1 Å^{-1}. Questo valore è paragonabile a $|\mathbf{g}/2| = \pi/a$, la distanza dei bordi dal centro della prima zona di Brillouin; in altri termini la lunghezza d'onda corrispondente a k_F è dell'ordine del passo reticolare. Questa coincidenza, che ha conseguenze rilevanti sulla dinamica degli elettroni, vale solo per i buoni metalli e non, ad esempio, per i semimetalli.

L'energia di Fermi di un metallo con $k_F = 1$ Å^{-1} risulta pari a 3 eV, che corrispondono ad una *temperatura di Fermi* $T_F \equiv \epsilon_F/k_B \approx 3\,10^4$ K; quindi ϵ_F è cento volte l'energia termica media a temperatura ambiente, T_a, e per questo motivo non ci si devono aspettare variazioni qualitative della occupazione degli stati nello spazio $\mathbf{k}$ tra $\mathrm{T} = 0$ e T_a. Infatti un piccolo valore del rapporto T_a/T_F implica che il gas resta degenere (par. 1.10.4) anche all'ambiente, ossia che gli elettroni in grado di variare di stato in condizioni di equilibrio termodinamico sono solo una piccola frazione, solo quella che occupa i livelli compresi in un intervallo di energia di larghezza k_BT centrato ad ϵ_F.

3.5.6. Densità degli stati

Nel calcolo di ϵ_F abbiamo valutato l'integrale di un volume dello spazio $\mathbf{k}$ delimitato da una superficie di energia costante. Per l'elettrone libero si tratta di una sfera e l'integrale è noto. La geometria della superficie dipende però dalla forma analitica di $\epsilon_{\mathbf{k}}$: è una sfera se la dipendenza da $\mathbf{k}$ è isotropa (se ϵ dipende da $k = |\mathbf{k}|$ come per gli elettroni liberi), ma bande con curvature diverse nelle differenti direzioni genereranno superfici più complicate. In genere il calcolo di ϵ_F, come quello di altri integrali nello spazio $\mathbf{k}$, si semplifica se si esegue un cambiamento di variabile, dalle tre componenti cartesiane di $\mathbf{k}$ ad ϵ

$$\frac{2}{8\pi^3}\int d\mathbf{k} \rightarrow \int g(\epsilon)d\epsilon \qquad [3.36]$$

La quantità $g(\epsilon)$ è la densità degli stati del par. 1.8.2, ed il suo significato risiede nel fatto che, mentre il numero di stati per unità di volume nello spazio $\mathbf{k}$ è costante ed indipendente dalle interazioni a cui sottostanno gli elettroni, il numero di stati per intervallo unitario di energia, che è proprio g, dipende dalla forma della banda $\epsilon_{\mathbf{k}}$.

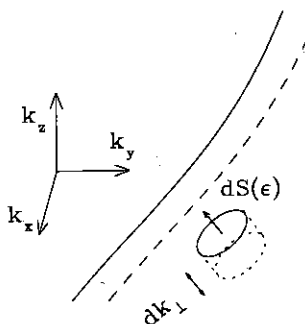
Per determinare quanti stati ci sono tra ϵ ed $\epsilon + d\epsilon$ basta moltiplicare il volume della crosta compresa tra le due superfici per la densità

uniforme di punti in $\mathbf{k}$, $2/8\pi^3$ (il fattore 2 a numeratore tien conto dei due stati di spin per ogni valore di $\mathbf{k}$). Il numero totale di stati $\mathcal{N}$ si può esprimere facendo riferimento alla figura 3.28, dalla quale si vede che $d\epsilon \equiv \nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}} \cdot d\mathbf{k} = |\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}|\, dk_\perp$

$$\begin{aligned}\mathcal{N} &\equiv \int g(\epsilon)d\epsilon = \frac{1}{4\pi^3}\int\int dS(\epsilon)dk_\perp \\ &= \int\left(\frac{1}{4\pi^3}\int\frac{dS(\epsilon)}{|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon|}\right)d\epsilon\end{aligned}$$

dove $dS(\epsilon)$ è l'elemento di superficie a energia costante ϵ. Ciò equivale a scrivere

$$g(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^3}\int\frac{dS(\epsilon)}{|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon|} \qquad [3.37]$$

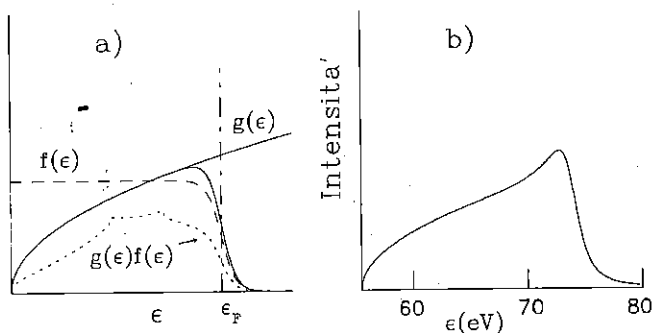
FIGURA 3.28
Volumetto infinitesimo nella crosta tra le due superfici a energia costante ϵ ed $\epsilon + d\epsilon$, nello spazio $\mathbf{k}$. È dato dal prodotto della superficie $dS(\epsilon)$ per lo spessore $dk_\perp$, che è l'incremento di $\mathbf{k}$ nella direzione del gradiente di ϵ, indicata dalla freccia

Calcoliamo la densità degli stati dell'elettrone libero, che abbiamo implicitamente usato nel paragrafo precedente: l'elemento di superficie a energia costante è $k^2 d\Omega$ e il modulo del gradiente di ϵ vale $\hbar^2 k/m$, quindi

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2}\frac{mk}{\hbar^2} = \frac{3}{2}\frac{n}{\epsilon_F}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F}\right)^{1/2} \qquad [3.38]$$

dove, nell'ultimo passaggio, si è utilizzata la [3.35]. La densità degli stati dell'elettrone libero è mostrata in figura 3.29a, assieme alla den-

sità degli stati occupati – il prodotto di $g(\epsilon)$ per la distribuzione di Fermi-Dirac, $f(\epsilon)$.

In figura 3.29b si vede il risultato di un esperimento che misura essenzialmente questa quantità. L'esperimento consiste nel bombardare un metallo con elettroni di energia tale da liberare elettroni $2p$ dei noccioli. Allora un elettrone di conduzione viene catturato da ciascun livello vuoto e contemporaneamente viene emesso un fotone X, di energia pari a quella persa dall'elettrone. L'intensità dei fotoni in funzione di $\hbar\nu$ riflette a grandi linee la densità di stati di conduzione occupati: per l'alluminio i risultati seguono molto bene l'andamento $\sqrt{\epsilon}$ dell'elettrone libero [12].

FIGURA 3.29
Densità degli stati dell'elettrone libero. a: la densità degli stati occupati è data dal prodotto della $g(\epsilon)$ di equazione [3.38] per la distribuzione di Fermi – a tratteggio largo – mentre la curva a tratto interrotto fine mostra come in molti casi la densità degli stati si discosti da quella dell'elettrone libero; b: intensità in funzione dell'energia dei raggi X emessi dall'Al bombardato con elettroni di alcuni eV

3.5.7. Metodi di calcolo di struttura a bande

Nei paragrafi precedenti abbiamo compiuto alcune semplificazioni drastiche: abbiamo trascurato le interazioni elettrone-elettrone e abbiamo utilizzato potenziali *ad hoc* (addirittura $\mathcal{V}$ = costante, nell'ultimo caso

[12] In questa spiegazione semplificata si trascurano diversi fattori, tra i quali la probabilità di transizione, che è stata assunta implicitamente costante, e la larghezza finita della banda $2p$, che, tra l'altro, impediscono di risolvere dettagli fini di $g(\epsilon)$, discussi nel prossimo paragrafo e mostrati in figura 3.29a.

trattato). Discuteremo la prima questione più avanti (cfr. lo schermo degli elettroni, al par. 3.5.10), mentre ora indicheremo a grandi linee alcune vie seguite per porre rimedio alla seconda.

Per cominciare notiamo che, nell'esempio di un legame forte in onda s, sviluppato nel par. 3.5.3, i livelli atomici non sono degeneri (a parte la degenerazione dello spin, che non ha effetto perché si sono trascurate anche le interazioni che coinvolgono questo grado di libertà); viceversa se volessimo trattare bande originate da livelli $p, d, \cdots$ non potremmo più trascurarne la degenerazione g.

Inoltre la larghezza di banda può essere tale da avvicinare $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ ad altri livelli atomici, ϵ^a_m. Ci si può aspettare quindi che la perturbazione all'ordine zero non sia più sufficiente per calcolare la funzione d'onda di Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}$ dell'equazione [3.29] perché non si possono trascurare i mescolamenti tra i g livelli degeneri e quelli con il livello ϵ^a_m vicino, anch'esso eventualmente degenere (tipicamente questo avviene trattando bande originate da orbitali np, che si mescolano con quelle derivate dagli orbitali ns). Basta allora ripercorrere la derivazione che abbiamo descritto al par. 3.5.3, sostituendo alle funzioni atomiche ψ^a_n delle opportune sovrapposizioni di più funzioni atomiche; costruendo l'onda di Bloch a partire dalla opportuna combinazione lineare si giunge a scrivere, al posto della singola equazione [3.32], un sistema di equazioni lineari.

L'approccio del legame forte costituisce solo un primo passo verso la determinazione della struttura a bande dei solidi, nel quale, per ora, non abbiamo imposto autoconsistenza tra il potenziale periodico utilizzato e le funzioni d'onda che ne derivano.

Il problema si può sintetizzare nel seguente modo: l'approssimazione di Hartree-Fock (cfr. il par. 3.1.3) riduce il potenziale vero del solido, a molti corpi, ad un potenziale *efficace*, che include l'effetto medio su di un elettrone di tutti gli altri elettroni del solido. Ma l'applicazione pratica del metodo di Hartree-Fock richiede di conoscere già le autofunzioni per poter scrivere il potenziale con cui costruirle. Non è quindi analiticamente chiuso, e infatti viene affrontato in modo iterativo (par. 2.6.1).

Esaminiamo un po' più nel dettaglio gli stadi successivi del calcolo. Una strategia pratica consiste nel generare con qualche procedimento euristico un potenziale a singola particella $\mathcal{V}$ da utilizzare come funzione di partenza nel processo iterativo: si cercano le autofunzioni relative a $\mathcal{V}$, con esse si calcola il potenziale di Hartree (ed eventualmente quello di scambio) e si riparte da capo, sperando che il procedimento converga verso potenziali ed autofunzioni consistenti. Ci sono diversi

metodi che forniscono approssimazioni intermedie tra i casi limite del legame forte e dell'elettrone libero per la funzione $\mathcal{V}$ iniziale.

In genere si sceglie un potenziale di partenza, $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, noto analiticamente, ma non è detto che se ne conoscano analiticamente le autofunzioni relative. Se si segue il normale approccio perturbativo si scelgono delle funzioni d'onda imperturbate, sperando che non siano troppo lontane dagli autostati cercati – e anche in questa seconda scelta, come in quella di $\mathcal{V}$, occorre farsi guidare dall'intuizione fisica; esse generano le proprie correzioni al primo ordine e, volendo, ad ordini superiori. Questo è il caso di alcuni schemi di calcolo – tra i quali citiamo le Onde piane ortogonalizzate (OPW, per Orthogonalized Plane Waves) – basati su particolari scelte delle funzioni di partenza: le OPW, ad esempio, sono combinazioni di onde piane a cui si sottrae una combinazione delle funzioni di Bloch corrispondenti ai livelli più interni, in modo da renderle mutuamente ortogonali (si veda l'equazione [3.39] poco oltre). Sono adatte a descrivere elettroni di conduzione in metalli semplici.

Spesso ci si accontenta di trovare la soluzione della seconda parte del problema, senza imporre l'autoconsistenza, come del resto abbiamo fatto con il legame forte. La caratteristica essenziale dei modelli di potenziale deve essere quella di riprodurre la struttura periodica, visto che lo scheletro della struttura a bande deriva dalle simmetrie di traslazione del reticolo. Un esempio di questo genere è il cosiddetto potenziale a teglia da biscotti (o *muffin-tin*, che deve il suo nome alla somiglianza con l'attrezzo da pasticceria, un vassoio con una disposizione regolare di incavi), uguale al potenziale atomico in una sfera centrata nella cella di Wigner-Seitz, ma nullo nel restante volume esterno della cella.

Il potenziale muffin-tin è un modello abbastanza rozzo, ma costituisce un possibile punto di partenza per procedimenti iterativi.

Merita una breve discussione una riformulazione del metodo OPW nota col nome di metodo dello pseudopotenziale, con la quale si giustifica l'uso di potenziali deboli per ricavare gli stati delle bande di valenza nei metalli, anche se, spesso, il vero potenziale autoconsistente non è affatto trascurabile, in particolare nelle immediate vicinanze degli ioni.

Supponiamo che l'autofunzione di valenza $\psi^v_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ approssimi la funzione d'onda dell'elettrone libero, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \equiv |\mathbf{k}\rangle$, almeno al di fuori dei noccioli ionici; la prescrizione del metodo OPW consiste nel modificare l'onda piana in modo da renderla ortogonale alle autofunzioni $\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ delle bande interne (già ortogonali fra di loro), scrivendo

$$[3.39] \quad \psi^v_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_n \langle \psi_{\mathbf{k}n}|\mathbf{k}\rangle \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) \equiv \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_n a^v_n \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$$

Il terzo membro definisce i coefficienti a^v_n; la condizione di ortogonalità con qualsiasi $\psi_{\mathbf{k}'n'}$ si verifica direttamente dall'espressione intermedia [13]. Supponiamo che la OPW [3.39] sia autofunzione dell'hamiltoniana $\mathcal{H} = -p^2/2m + \mathcal{V}$, con autovalore $\epsilon^v_{\mathbf{k}}$.

$$\mathcal{H}\left[\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_n a^v_n \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})\right] = \epsilon^v_{\mathbf{k}}\left[\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_n a^v_n \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})\right]$$

Le $\psi_{\mathbf{k}n}$ sono anch'esse autofunzioni di $\mathcal{H}$, con autovalori $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ (ottenuti ad esempio col legame forte) e quindi nel primo membro l'hamiltoniana, applicata direttamente alla loro combinazione lineare, dà $\sum_n a^v_n \epsilon_{\mathbf{k}n}$ $\psi_{\mathbf{k}n}$; per di più anche queste funzioni di bande interne devono essere onde di Bloch, esprimibili (equazione [3.20]) come prodotto dell'onda piana $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ per una funzione periodica $u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$. Di conseguenza l'equazione di Schrödinger si può riscrivere mettendo in evidenza l'onda piana $\mathbf{k}$ in entrambi i membri

$$[3.40] \qquad \left[\mathcal{H} + \sum_n a^v_n(\epsilon^v_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}n})u_{\mathbf{k}n}\right]\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \epsilon^v_{\mathbf{k}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Esaminiamo questa equazione: essa può essere vista come l'equazione di Schrödinger per l'onda piana $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, soggetta ad un potenziale

$$[3.41] \qquad V_{pseudo} = \mathcal{V} + \sum_n a^v_n(\epsilon^v_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}n})u_{\mathbf{k}n}$$

che ribattezziamo *pseudopotenziale.* Lo pseudopotenziale dipende dai coefficienti a^v_n e quindi *non* è il vero potenziale, che deve essere il medesimo per tutte le autofunzioni della banda. In effetti l'equazione [3.40] è stata ricavata a partire da una specifica funzione di valenza $\psi^v_{\mathbf{k}}$ ed ha significato fisico solo per la corrispondente onda piana (o combinazione di onde piane, cfr. nota 13); le altre autofunzioni dell'hamiltoniana con lo pseudopotenziale, che non sono in genere onde piane, non rappresentano affatto stati di valenza. In compenso lo pseudopotenziale è più *debole* del potenziale originario: infatti il secondo termine della

[13] In realtà per ottenere la generica OPW occorrerebbe considerare al posto della singola onda piana $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ una combinazione di onde piane che soddisfi il teorema di Bloch, $\sum_{\mathbf{G}} b_{\mathbf{G}}\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$; noi ci limitiamo ad una sola di queste per evidenziare i tratti salienti del modello.

[3.41] risulta positivo ($\epsilon_{\mathbf{k}}^{v}$ è un livello di valenza, mentre gli $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ sono livelli interni), cioè di segno opposto a $\mathcal{V}$.

Come si è anticipato il metodo non è che una riformulazione dell'approccio OPW nei termini delle onde piane. Esso suggerisce che per ogni particolare punto **k** della zona di Brillouin ci si può ridurre a considerare un'onda piana, o una combinazione di alcune onde piane, soggette ad un *debole* potenziale periodico. Si tratta evidentemente di una notevole semplificazione; la sfrutteremo con il modello dell'elettrone quasi libero nel prossimo paragrafo.

Prima di concludere notiamo che lo sviluppo sempre più rapido della potenza di calcolo elettronico ha modificato sia l'approccio, sia lo scopo dei modelli di bande dei solidi. Non si tratta più di affrontare modelli semplici, risolvibili analiticamente, per mostrare andamenti puramente qualitativi, come stiamo facendo a scopo didattico in queste pagine. Il calcolo per approssimazioni successive, l'utilizzo di tecniche iterative o addirittura la simulazione col metodo Montecarlo (che consiste, ad esempio, nel calcolare la dinamica di un insieme di particelle facendole evolvere nel tempo da condizioni iniziali sorteggiate a caso, e comporta una mole di conti improponibile senza calcolatori veloci) consentono di ricavare risultati numerici anche da modelli complessi. Inoltre in alcuni casi (come per i semiconduttori e le loro superstrutture, ottenute depositando successivamente strati atomici di differenti composti) si può procedere a modellizzazioni sufficientemente precise da guidare un'opera di *sartoria* (in inglese *tayloring*): siccome le tecniche sperimentali permettono di controllare la struttura dei materiali su scala atomica e di misurarne con precisione le proprietà, calcoli a bande affidabili consentono di *progettare* nuove strutture.

3.5.8. L'elettrone quasi libero

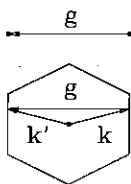
Il modello dell'elettrone libero trascura, oltre alla repulsione, anche l'attrazione degli ioni sull'elettrone: questa sembra un'approssimazione troppo brutale, anche per la banda di conduzione di un metallo! Ed è addirittura inconsistente: per i buoni metalli infatti, come abbiamo visto, k_F, il vettor d'onda massimo a $T = 0$ in alcune direzioni è molto vicino al bordo della prima zona di Brillouin e un elettrone libero di vettor d'onda **k** pari a **g**/2, per quanto debole sia la sua interazione col potenziale reticolare, subisce diffrazione alla Bragg. In altre parole non può fare a meno di risentire del reticolo.

L'approssimazione dell'elettrone quasi-libero si deve a Hans Bethe (n. 1906) che, indipendentemente da Bloch, e nello stesso anno, as-

sunse che un elettrone in un reticolo fosse descritto da un'autofunzione della forma di un'onda piana moltiplicata per una funzione di periodicità uguale a quella del reticolo; Bethe trovò che per certe direzioni e certi intervalli di energia non esistono soluzioni per un elettrone che si propaga nel cristallo, aprendo la strada al concetto di gap di energia proibita. Il concetto venne chiarito due anni dopo da P. Morse e da Rudolf Peierls (n. 1907), indipendentemente, e venne esteso al caso tridimensionale da Brillouin. Morse partì dall'interpretazione dei famosi esperimenti di K. J. Davisson, L. Germer e G. P. Thomson sulla diffrazione degli elettroni da superfici metalliche; egli stabilì così la connessione fra la struttura a bande dei solidi e la diffrazione degli elettroni.

Questa connessione si vede analiticamente se si considera l'equazione di Schrödinger dell'*elettrone quasi libero*, governata da una hamiltoniana del tipo [3.28] con un potenziale $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ molto debole. Per quanto debole il potenziale periodico produce effetti drammatici a bordo zona, dove sono verificate le condizioni di diffrazione alla Bragg. Infatti a bordo zona le onde piane dell'elettrone libero sono sempre degeneri in energia, come è mostrato dall'esempio in due dimensioni di figura 3.30 per i due stati con $k = \pm g/2$. Il potenziale rimuove questa degenerazione attraverso il suo elemento di matrice tra i due stati.

FIGURA 3.30

Punti della prima zona connessi tra loro da un vettore primitivo del reticolo reciproco, **g**: per ogni vettore **k** che cade sul bordo zona ce n'è un altro, **k**′ pari **k**+ **g**. I due soddisfano la condizione di diffrazione di Laue

Anche nel caso tridimensionale questa condizione si verifica tra stati che giacciono sui bordi di zona. I due punti dello spazio reciproco, **k** e **k**′, mostrati in figura 3.30, sono separati da un vettore primitivo del reticolo reciproco, **g** e le corrispondenti onde piane sono dege-

neri in energia. Infatti se scriviamo il vettor d'onda del primo stato come $\mathbf{k} = -\mathbf{g}/2 + \mathbf{k}_\perp$, con $\mathbf{k}_\perp \perp \mathbf{g}$, e quello del secondo come $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} = \mathbf{g}/2 + \mathbf{k}_\perp$, l'energia dell'elettrone libero in questi punti vale

$$\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} = \epsilon^\circ_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} = \frac{\hbar^2(g^2/4 + k_\perp^2)}{2m} \tag{3.42}$$

Si noti che la condizione di degenerazione in energia è $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}+\mathbf{g}|$, come si può vedere dalla figura 3.30, che coincide con la condizione di Laue [3.16] per la diffrazione dell'elettrone di vettor d'onda $\mathbf{k}$.

Occorre quindi considerare $\mathcal{V}$ come perturbazione su questi due stati degeneri; gli autovalori al primo ordine si ottengono risolvendo l'equazione secolare

$$\begin{vmatrix} (\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) & \langle \mathbf{k}|\,\mathcal{V}\,|\mathbf{k}+\mathbf{g}\rangle \\ \langle \mathbf{k}+\mathbf{g}|\,\mathcal{V}\,|\mathbf{k}\rangle & (\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) \end{vmatrix} = 0 \tag{3.43}$$

In essa compare la componente di Fourier del potenziale per il vettor d'onda $\mathbf{g}$, $\langle \mathbf{k}+\mathbf{g}|\,\mathcal{V}\,|\mathbf{k}\rangle \equiv \mathcal{V}_{\mathbf{g}}$, e si è posto $\langle \mathbf{k}|\,\mathcal{V}\,|\mathbf{k}\rangle = \langle \mathcal{V}\rangle = 0$, dato che il potenziale è definito a meno di una costante. Le soluzioni sono

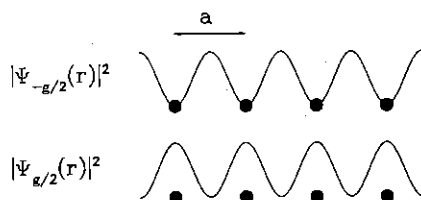
$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon^\circ_{\mathbf{k}} \pm |\mathcal{V}_{\mathbf{g}}| \tag{3.44}$$

Il risultato è che si apre un intervallo proibito, di larghezza $2\,|\mathcal{V}_{\mathbf{g}}|$: le onde piane non possono propagarsi nel cristallo per $\mathbf{k}$ che cadono sul bordo zona; la diffrazione sul reticolo cristallino impedisce loro di mantenere il vettor d'onda $\mathbf{k}$, imponendo continue riflessioni avanti ed indietro. In effetti gli autostati si possono ricavare, noti gli autovalori [3.44], e risultano essere le combinazioni di [14] $\psi_{-\mathbf{g}/2}$ e $\psi_{\mathbf{g}/2}$ che corrispondono alle onde stazionarie $\sin(\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}/2)$ e $\cos(\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}/2)$ mostrate in figura 3.31: supponendo $\nu > 0$, il seno addensa l'elettrone *tra* i siti reticolari ed ha energia massima (il segno + nella [3.44]), mentre il coseno addensa l'elettrone *sui* siti ed ha energia minima.

Il modello dell'elettrone quasi libero consiste nella generalizzazione di questo effetto basilare a potenziali non necessariamente deboli. Avendo riconosciuto il ruolo determinante della prima componente di Fourier del potenziale vediamo quale ulteriore effetto hanno le componenti successive. Perciò conviene sostituire nell'equazione di Schrödinger lo sviluppo di Fourier sia del potenziale, sia della funzione d'onda

[14] Se il cristallo possiede simmetria per inversione attorno ai siti reticolari sono le combinazioni con coefficienti $a(\mathbf{k}) = 1/2$ e $a(\mathbf{k}+\mathbf{g}) = \mp 1/2$.

di Bloch, e ricavarne un sistema di equazioni lineari che legano i coefficienti dell'uno e dell'altra. Questo sviluppo si può fare per qualunque potenziale, anche intenso. Esaminando le equazioni risultanti si scopre che vicino al bordo zona anche le più generali onde di Bloch sono ottenute sovrapponendo un numero limitato di onde piane (spesso solo due), legate tra loro da coefficienti del potenziale. Si tratta ancora delle onde per le quali vale la condizione di Laue, $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$.

FIGURA 3.31
$|\psi(r)|^2$ per le due onde di Bloch a bordo zona ($k = \pi/a = g/2$): sono entrambe onde stazionarie, corrispondenti rispettivamente alla combinazione *seno*, di energia minore $\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathcal{V}_{\mathbf{g}}$ (supponendo $\mathcal{V}$ repulsivo), con densità massima *tra* i siti reticolari, e alla combinazione *coseno*, di energia maggiore $\epsilon_{\mathbf{k}} + \mathcal{V}_{\mathbf{g}}$, con densità massima *sui* siti

Il punto di partenza è quindi che lo sviluppo in serie di Fourier di tutte le funzioni periodiche nel reticolo diretto – il potenziale cristallino, così come i fattori $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ delle onde di Bloch [3.20] – contiene solo componenti corrispondenti a vettori $\mathbf{G}$ del reticolo reciproco. Così si ha $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ per la funzione d'onda e $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} \mathcal{V}_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$ per il potenziale, che, sostituiti nell'equazione di Schrödinger, danno

$$\sum_{\mathbf{G}} \Big(\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2}{2m} - \epsilon_{\mathbf{k}} \Big) a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \\ + \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \mathcal{V}_{\mathbf{G}'} a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = 0$$

dove si è scritto $a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \equiv a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ per l'invarianza traslazionale del reticolo reciproco. La doppia sommatoria, che rappresenta l'azione del potenziale su ψ, può essere riordinata sostituendo $\mathbf{G} \to \mathbf{G} - \mathbf{G}'$, in modo da poter raccogliere le somme su $\mathbf{G}$ e l'onda $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$. Il risultato si legge come una serie di Fourier identicamente nulla, di cui devono quindi essere nulli i singoli coefficienti

$$[3.45] \qquad (\epsilon^\circ_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \epsilon_\mathbf{k})a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} \mathcal{V}_{\mathbf{G}'} a(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}') = 0$$

Questo è un sistema di equazioni lineari che legano tra loro i coefficienti $a(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ di $\psi_\mathbf{k}$ – c'è un'equazione distinta per ogni valore di $\mathbf{k}$, ci sono N valori di $\mathbf{k}$ entro la prima zona di Brillouin ed infinite zone nel reticolo reciproco: in totale un'infinità discreta di equazioni e di coefficienti. Come si è detto le [3.45] sono di validità generale, non limitata a potenziali deboli.

Mentre però nel caso generale le [3.45] restano un sistema di infinite equazioni ed infinite incognite, non certo di agevole soluzione, i conti si semplificano vicino al bordo zona o per potenziali deboli. Si vede subito infatti che per l'elettrone libero tutti i $\mathcal{V}_{\mathbf{G}'}$ sono nulli e le equazioni si disaccoppiano: $a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \delta_{\mathbf{G}0}$. Ci si può quindi attendere che per potenziali deboli ($\mathcal{V}_{\mathbf{G}'}$ piccoli) il rimescolamento dei coefficienti $a_\mathbf{k}(\mathbf{G})$ sia generalmente modesto. Se pensiamo a $\mathcal{V}$ come ad una piccola perturbazione su livelli non degeneri, $\psi_\mathbf{k}$ coincide con l'autofunzione al primo ordine (*Appendice C*), i cui coefficienti valgono

$$a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \frac{\langle \mathbf{k}+\mathbf{G}|\mathcal{V}|\mathbf{k}\rangle}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \epsilon_\mathbf{k}}$$

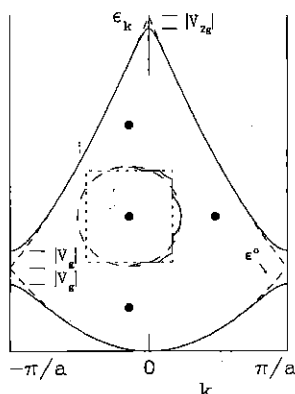
ovvero $a(\mathbf{k}) \approx 1$ e $a(\mathbf{k}+\mathbf{G}) =\sim 2m\mathcal{V}_\mathbf{G}/\hbar^2(k^2 - |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2)$. La correzione alle energie $\epsilon^\circ_\mathbf{k} \equiv \hbar^2 k^2/2m$, viceversa, è solo al secondo ordine in $\mathcal{V}$.

A bordo zona, in questa approssimazione, il fattore di fronte ad $a(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ nelle equazioni [3.45] si annulla sia per $\mathbf{G} = 0$, come con l'elettrone libero, sia per $\mathbf{G} = \mathbf{g}$. Quindi tutti i coefficienti sono nulli (all'ordine zero in $\mathcal{V}$), tranne $a(\mathbf{k})$ e $a(\mathbf{k}+\mathbf{g})$, che mantengono valori prossimi all'unità, e si ritrova così il risultato semplice dell'equazione [3.44]. Infatti, dalle [3.45], sostituendo dapprima $\mathbf{k} \to \mathbf{k}$, $\mathbf{G} \to \mathbf{g}$, e quindi $\mathbf{k} \to \mathbf{k}+\mathbf{g}$, $\mathbf{G} \to -\mathbf{g}$, si ottiene il sistema a cui corrisponde l'equazione secolare [3.43]. Nella derivazione occorre tener conto della [3.42], del fatto che anche per le energie esatte vale $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} = \epsilon_\mathbf{k}$ e che, siccome il potenziale $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ è reale, per i suoi coefficienti si ha $\mathcal{V}_{-\mathbf{g}} = \mathcal{V}^*_\mathbf{g}$; vanno trascurati inoltre i termini $\mathcal{V}_\mathbf{G} a(\mathbf{k}+\mathbf{g}+\mathbf{G})$, del secondo ordine in $\mathcal{V}$.

Con simili ragionamenti si può ricavare l'espressione più generale, valida per $\mathbf{k}'$ *vicino* al bordo zona ($\mathbf{k}' = \mathbf{g}/2 + \mathbf{k}_\perp - \delta k\,\hat{\mathbf{g}}$, con $\hat{\mathbf{g}}$ versore lungo $\mathbf{g}$). Chiamando per brevità $\epsilon^\pm$ le soluzioni dell'equazione [3.44] a bordo zona si ha

$$\epsilon_{\mathbf{k}'} = \epsilon^{\pm} + \frac{\hbar^2\,\delta k^2}{2m}\left(1 \pm 2\frac{\epsilon^{\circ}_{\mathbf{k}}}{|\mathcal{V}_{\mathbf{g}}|}\right) \qquad [3.46]$$

Il risultato è riassunto nella figura 3.32, che mostra l'intervallo proibito, dato dalla [3.44] e l'andamento delle bande nell'intorno del bordo zona. Questo classico diagramma si deve a Peierls (1930).

FIGURA 3.32
Bande dell'elettrone quasi libero in una dimensione, nello schema della zona ridotta, a tratto continuo; la curva tratteggiata rappresenta l'energia dell'elettrone libero, ϵ°. Lontano dal bordo zona la differenza tra ϵ° ed ϵ è al second'ordine in $\mathcal{V}$. Nell'inserto, una visione bidimensionale della superficie di Fermi, confrontata con la sfera di Fermi dell'elettrone libero, tratteggiata. I pallini pieni rappresentano i nodi del reticolo reciproco; sul bordo zona (il rettangolo a tratteggio fine) le due bande si separano e la superficie, che le attraversa entrambe, ha delle singolarità

Notiamo che il ragionamento di questo paragrafo risulta particolarmente semplice se lo si segue, come abbiamo fatto, pensando all'onda piana debolmente perturbata da un potenziale cristallino evanescente. In realtà il modello dell'elettrone quasi libero ha validità molto più generale. Se il potenziale $\mathcal{V}$ non è debole occorre semplicemente includere un numero sempre maggiore delle sue componenti di Fourier nelle equazioni [3.43]; il metodo può non essere più conveniente quando il numero di onde piane da considerare diviene troppo elevato. In questo caso però si può integrare l'approccio dell'elettrone quasi libero con quello dello pseudopotenziale di cui si è parlato nel par. 3.5.7. Come si era visto la trattazione di un generico elettrone di valenza, soggetto a potenziali tutt'altro che trascurabili, può essere riscritta formalmen-

te in termini di onde piane, componenti di una OPW, che sentono un potenziale ridotto. Il risultato dell'equazione [3.44] si può quindi rileggere dicendo che anche nell'energia delle OPW si apre un intervallo proibito, in corrispondenza del quale le soluzioni in onda stazionaria sono analoghe a quelle mostrate in figura 3.31, mentre lontano dal bordo zona la singola OPW resta una buona approssimazione.

Ricordiamo che una relazione tra energia e momento diversa dalla parabola dell'elettrone libero implica tra l'altro una forma delle superfici isoenergetiche nello spazio $\mathbf{k}$ non più sferica. In particolare se queste superfici intersecano il bordo zona in qualche direzione, l'apertura dell'intervallo proibito le deforma fortemente rispetto alla sfera (cfr. inserto della fig. 3.32), creando caratteristiche strutture tubolari; per molti metalli, a partire dal rame, la stessa superficie di Fermi presenta queste strutture (mentre ad esempio i metalli alcalini hanno densità elettroniche sufficientemente basse da mantenere k_F entro la prima zona in tutte le direzioni, e presentano, di conseguenza, una superficie di Fermi quasi esattamente sferica).

La forma della superficie di Fermi determina gran parte delle proprietà elettroniche del metallo. Questa superficie, anche se la sua esistenza è basata su approssimazioni drastiche, in particolare sull'approssimazione a elettroni indipendenti, non è una pura astrazione, ma ha, al contrario, una consistenza sperimentale: le sue caratteristiche possono essere misurate direttamente per mezzo di diverse tecniche. Gli esperimenti più classici in questo senso si basano sul moto degli elettroni in presenza di campo magnetico: le traiettorie libere, tra una collisione e la successiva (le cosiddette *orbite ciclotroniche*), giacciono su superfici a energia costante nello spazio $\mathbf{k}$. In genere gli esperimenti sono particolarmente sensibili ad orbite che consentono cambiamenti del numero d'occupazione degli stati, ovvero a quelle sulla superficie di Fermi, e ne riflettono la curvatura.

A bordo zona, là dove le superfici ad energia costante sono deformate dalla riflessione alla Bragg, la densità degli stati aumenta. Infatti l'apertura del gap appiattisce l'andamento delle bande in funzione di $\mathbf{k}$, ossia $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}$ si annulla; in queste condizioni nell'espressione della densità degli stati [3.37] l'integrando diverge, ma si dimostra che esso resta integrabile, limitandosi a determinare la comparsa di picchi a cuspide, chiamati singolarità di Van Hove. Queste singolarità acquistano particolare rilevanza se capitano in prossimità di ϵ_F in quanto, come vedremo, molte proprietà del sistema di elettroni (la suscettività magnetica, la capacità termica ecc.) sono proporzionali a $g(\epsilon_F)$ e ne risultano quindi amplificate.

3.5.9. Masse efficaci

Per descrivere l'effetto di forze esterne sugli elettroni liberi o quasi liberi dei conduttori si utilizza, in prima approssimazione, il cosiddetto modello *semiclassico*, che consiste nel considerare le equazioni classiche del moto delle particelle, riservandosi di calcolare le quantità termodinamiche per mezzo delle appropriate distribuzioni quantistiche. L'esempio principe di questo approccio è la derivazione della legge di Ohm per i metalli, che vedremo al par. 3.6.1; il modello è elementare se ci si limita ad elettroni liberi. Una successiva correzione, che consente di non trascurare completamente gli effetti del potenziale cristallino, corrisponde, come vedremo ora, a ridefinire la massa degli elettroni nel cristallo.

A scopo esemplificativo consideriamo l'elettrone quasi libero, la più debole manifestazione del potenziale cristallino, $\mathcal{V}$. Come s'è visto a centro zona le energie degli stati non risentono di $\mathcal{V}$, mentre vicino al bordo zona la dispersione dei livelli è data dall'equazione [3.46]. Analizziamo questa equazione e, in particolare, la soluzione a più bassa energia, $\epsilon_{\mathbf{k}}^{-}$, che corrisponde alla cima di una banda: l'energia, riferita al massimo, ϵ^{-}, si può scrivere come $\hbar^2\,\delta k^2/2m^*$, definendo così una *massa efficace*

$$[3.47] \qquad m^* = m(1 \pm 2\epsilon_{\mathbf{k}}^{\circ}/\left|\mathcal{V}_{\mathbf{g}}\right|)^{-1}$$

In altre parole, finché la dispersione resta parabolica (e lo è sempre, in prima approssimazione, attorno ad un estremo) si può tener conto dell'effetto del potenziale pensando che gli elettroni diventano più pesanti o più leggeri, a seconda che il reticolo riduca o aumenti l'accelerazione dovuta al campo esterno. Un altro esempio semplice è fornito dal legame forte in onda s (equazione [3.33]), che in una dimensione dà $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon^a - \alpha + 2\gamma\cos ka$, e la massa efficace attorno a $k = 0$ risulta $m^* = -\hbar^2/2\gamma a^2$ (solitamente γ è negativo).

Si noti che a bordo zona il potenziale ha un effetto drammatico; consideriamo ad esempio il caso dell'elettrone quasi libero (il legame forte dà un risultato analogo): siccome $\epsilon_{\mathbf{k}}^{\circ} \gg \left|\mathcal{V}_{\mathbf{g}}\right|$ la massa efficace relativa alla cima della banda inferiore dall'equazione [3.47] risulta negativa! Ossia, applicando un campo $\mathbf{E}$ lungo una direzione, la forza sugli elettroni, $-e\mathbf{E}$, determina un'accelerazione equiversa al campo, come se la carica fosse positiva. Questo è l'effetto della riflessione alla Bragg sul reticolo: ad un'incremento di momento che avvicina l'elettrone al bordo zona corrisponde un incremento ancor maggiore della componente riflessa. Si usa descrivere questa situazione, rilevante in

bande quasi piene, nei termini di particelle di carica e massa efficace positive; queste particelle, chiamate *buche* o lacune, sono fisicamente importanti in presenza di stati *vuoti* sulla cima della banda.

Una verifica diretta di questo comportamento è fornita dell'effetto Hall, nel quale una densità di corrente elettrica **J** fluisce in un campo magnetico **B** perpendicolare ad essa; la forza di Lorentz devia i portatori in direzione ortogonale sia a **B**, sia a **J**. Ciò determina un accumulo di carica e quindi una differenza di potenziale V_H, trasversale rispetto alla corrente, che rivela il segno della carica dei portatori; V_H mette in rilievo sperimentalmente l'esistenza di buche, ad esempio nel caso dei semiconduttori drogati di tipo p (par. 3.7), ma anche nel caso di certi metalli. Proprio per questi ultimi si parlò in origine di effetto Hall *anomalo*, in quanto ci si attendeva che in tutti i metalli i portatori fossero elettroni normali, dotati di carica negativa. Per spiegare l'anomalia Peierls nel 1928 suppose proprio l'esistenza di una massa efficace negativa per gli elettroni nella parte alta della banda, e quindi introdusse implicitamente il concetto di buca positiva, che venne poi chiarito definitivamente da Heisenberg nel 1931 per quanto riguarda i solidi, nello stesso anno in cui Dirac discuteva l'analogo concetto di positrone.

Vediamo come introdurre la massa efficace in modo un po' più generale. Trattare semiclassicamente l'elettrone significa considerare il moto classico di un pacchetto d'onda, che avviene con velocità di gruppo $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k}) \equiv \nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}/\hbar$. La forza esterna è pari alla derivata temporale del momento dell'elettrone; le variazioni di quest'ultimo, come si è accennato al par. 3.5.1 e si discuterà al par. 3.8.4, valgono $\hbar(\delta\mathbf{k} + \mathbf{G})$, ma il pacchetto d'onda interagisce frequentemente con difetti reticolari e con le vibrazioni reticolari, e nei tempi molto brevi δt tra due urti il campo esterno non può fornire energia sufficiente a variare il momento di $\hbar\mathbf{G}$; quindi $\mathbf{F} = \hbar\delta\mathbf{k}/\delta t$. La massa efficace in questo contesto è definita come la costante di proporzionalità tra la *forza esterna* e l'*accelerazione* $d\mathbf{v}_g/dt$ dell'elettrone di vettor d'onda **k**. La componente i-esima dell'accelerazione è

$$\frac{dv_{gi}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\frac{\partial\epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_i} = \left[\sum_j \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2\epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_j \partial k_i}\right]\frac{dk_j}{dt}$$

Le derivate temporali di $\mathbf{v}_g$ e **k** sono legate da un tensore – il termine in parentesi quadre ne costituisce le componenti. Si può quindi scrivere $m^* d\mathbf{v}_g/dt = \hbar d\mathbf{k}/dt$, definendo m^* come il tensore inverso di

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_j \partial k_i} \tag{3.48}$$

La massa efficace è sostanzialmente l'inverso della curvatura delle bande nello spazio **k**. Bande strette in energia – le bande interne, di carattere fortemente atomico, e quindi con scarsa sovrapposizione tra gli orbitali di siti vicini – hanno curvatura debole e ad esse quindi corrispondono masse efficaci grandi. L'inerzia degli elettroni nel rispondere ad un campo esterno è dovuta ad un impedimento alla delocalizzazione quantistica. Viceversa larghezze di banda grandi – grandi sovrapposizioni, stati altamente delocalizzati – corrispondono a forti curvature e masse piccole, prossime a quella dell'elettrone libero o inferiori (cfr. fig. 3.24).

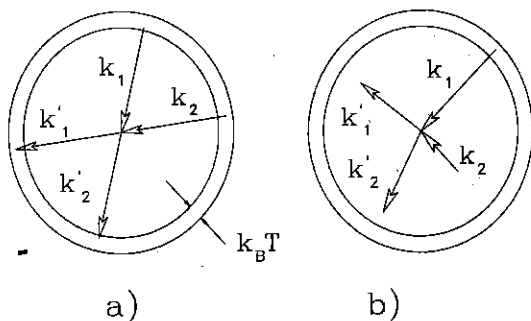
Tipici casi in cui si hanno bande di conduzione strette sono dati da metalli ed alcuni altri composti di terre rare e di attinidi, che hanno contributi all'energia di Fermi di livelli originati dagli orbitali $4f$ e $5f$, rispettivamente. Il valore di m^* può raggiungere alcune centinaia di masse elettroniche (si parla di *fermioni pesanti*); in queste condizioni si possono osservare una varietà di comportamenti magnetici e superconduttivi esotici, indotti, in presenza di energie cinetiche piccole, dal grande peso relativo dell'energia di correlazione, che in qualche caso mette addirittura in forse la possibilità di trattare le particelle come indipendenti e di conseguenza la nozione stessa di massa efficace.

3.5.10. Schermo degli elettroni

Un argomento essenziale per la descrizione a bande è il ruolo dell'interazione tra gli elettroni, che è stata finora trascurata, se non come contributo al potenziale medio. Confrontiamo i due modelli più semplici sin qui trattati – il legame forte e l'elettrone libero – con il problema originario, o meglio con la sua versione trattabile, ad elettroni indipendenti, data dall'hamiltoniana di Hartree-Fock, col potenziale di equazione [3.2]. Il primo dei due schemi, quello del legame forte, eredita dall'atomo isolato le autofunzioni che tengono in conto, al meglio delle tecniche disponibili, di tutti i termini del potenziale di Hartree-Fock, incluso il contributo di scambio; se il modello è applicato ad un isolante si può pensare che gli elettroni sono fortemente legati agli atomi, stanno su orbitali mutuamente ortogonali o non sovrapposti, ed interagiscono poco. Viceversa il modello dell'elettrone libero e il suo raffinamento, l'elettrone quasi libero con potenziale debole, delocalizzano tutti gli elettroni di valenza sull'intero volume; ciò nonostante non contengono traccia della loro interazione mutua. Come vedremo nei prossimi paragrafi questi modelli riproducono correttamente diverse proprietà termiche, ottiche e di trasporto dei metalli; la descrizione che essi forniscono

non è quindi lontana dal vero. Come è possibile che elettroni in grado di muoversi quasi liberamente non interagiscano tra loro (cfr. par. 3.8.3)?

In realtà l'interazione tra elettroni ha un effetto trascurabile sulla struttura della banda di conduzione di un metallo. Questo è il risultato di due fenomeni.

FIGURA 3.33
Due urti cinematicamente permessi: sono indicati i vettori d'onda dei due elettroni, $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ prima e $(\mathbf{k'}_1, \mathbf{k'}_2)$ dopo l'urto. È indicata pure la crosta di spessore $k_B T$ attorno alla sfera di Fermi nella quale $f(\epsilon) \approx 0,5$. In b l'urto è impedito dal fatto che non esistono stati vuoti finali $(f(\epsilon_{\mathbf{k'}_{1,2}}) = 1)$. Gli unici urti possibili sono come in a, in cui tutti e quattro i $\mathbf{k}$ giacciono nella crosta di spessore $k_B T$ attorno ad ϵ_F

Il primo, illustrato in figura 3.33, rappresenta il concorso delle leggi di conservazione e della statistica di Fermi, che insieme limitano grandemente la frazione di spazio $\mathbf{k}$ in cui l'interazione può avvenire. Infatti per consentire a due elettroni di urtarsi occorre che energia e momento totale siano conservati nell'urto; la seconda condizione, in particolare, si riduce all'uguaglianza dei vettori d'onda $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k'}_1 + \mathbf{k'}_2$, dove le quantità primate sono quelle dopo l'urto. In più, occorre che $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ siano occupati e $(\mathbf{k'}_1, \mathbf{k'}_2)$ vuoti. Consideriamo per semplicità la sfera di Fermi degli elettroni liberi: esistono infiniti stati vuoti con $k > k_{\mathrm{F}}$, ma la conservazione dell'energia impedisce che entrambi i momenti finali siano in modulo maggiori di quelli iniziali. La distribuzione di Fermi inoltre a $T = 0$ vale 1 per $\epsilon < \epsilon_F$ e 0 per $\epsilon > \epsilon_F$, ed a $T > 0$ assume valori intermedi solo in una sottile crosta di larghezza $k_B T$ attorno all'energia di Fermi; in questa crosta i moduli dei momenti sono tutti quasi uguali e si hanno a disposizione sia gli stati liberi finali, sia stati

occupati iniziali necessari per consentire l'urto. La gran parte delle interazioni sono limitate quindi alle coppie di elettroni che giacciono entro questa crosta; ciascun elettrone rappresenta una frazione di ordine k_BT/ϵ_F del numero totale e l'ampiezza di diffusione della coppia risulta dell'ordine di $(k_BT/\epsilon_F)^2$.

Il secondo fenomeno è quello dello schermo elettrostatico degli elettroni. Si tratta della risposta collettiva del fluido di elettroni ad un qualunque potenziale elettrostatico, che per comodità supporremo dovuto ad una distribuzione di carica estranea immersa nel fluido. Gli elettroni, liberi di muoversi, vengono attratti o respinti dal potenziale e lo schermano; il risultato è che, a distanza sufficiente, la distribuzione di carica estranea viene neutralizzata. È immediato estendere questo risultato agli stessi singoli elettroni: il potenziale di ciascuno di loro è schermato da una certa distanza caratteristica in poi. Questo fatto giustifica le approssimazioni che trascurano l'interazione mutua, anche se alla fine del paragrafo accenneremo alla reale differenza tra il gas di elettroni indipendenti e il *liquido* degli elettroni correlati.

Non bisogna pensare che l'inserimento dall'esterno di una carica estranea nel fluido degli elettroni sia un puro esperimento *ideale*, solo una schematizzazione teorica. Vi sono diverse condizioni sperimentali che realizzano questa situazione; ne sono un esempio le impurezze presenti nei metalli dalla crescita, o le particelle impiantate dall'esterno come sonde. È il caso della rotazione di spin dei muoni – μSR, nell'acronimo inglese – in cui fasci di muoni positivi vengono intercettati e fermati in un campione. Il muone positivo [15], impiantato in isolanti e semiconduttori, si lega quasi istantaneamente con un elettrone a formare *muonio*, una specie esotica che si comporta fisicamente e chimicamente come un isotopo leggero dell'idrogeno. Non entriamo nei dettagli di come questa specie si rivela: basti sapere che il muonio è facilmente identificabile. Ebbene, nei metalli esso non si forma, perché il potenziale schermato del muone positivo è troppo debole per dar luogo ad uno stato legato.

Tratteremo ora lo schermo in maggior dettaglio. Ne ricaveremo una versione dal modello dell'elettrone libero, secondo il seguente schema:

[15] Ricordiamo che i muoni, $\mu^{\pm}$, sono leptoni (come l'elettrone e il positrone) di massa a riposo circa 208 masse elettroniche. Sono particelle elementari non soggette all'interazione forte, instabili e di spin 1/2. Sono prodotte per uso sperimentale dal decadimento di pioni, a loro volta ottenuti inviando fasci di particelle di alta energia su un bersaglio. La possibilità di rivelarne la precessione di spin con tecniche di fisica nucleare li ha resi una utile sonda nella materia.

l'energia potenziale dell'elettrone in presenza della carica estranea (per fissare le idee pensiamo al muone positivo) può essere trattata come perturbazione sull'hamiltoniana degli elettroni; attraverso la funzione d'onda perturbata al primo ordine si può scrivere la densità di carica elettronica ridistribuita, sostituirla nell'equazione di Poisson per il potenziale elettrostatico e richiedere infine che l'energia potenziale della hamiltoniana includa in maniera autoconsistente anche il termine dovuto a questo potenziale, ossia alla ridistribuzione di carica elettronica.

Per descrivere il potenziale complessivo V dovuto alla carica estranea ed alla risposta degli elettroni conviene introdurre il concetto di costante dielettrica, in analogia con l'elettrostatica nella materia. Il potenziale della carica estranea, V_{est}, è noto e, supponendo la risposta del mezzo *lineare* nella perturbazione esterna, si può esprimere V in funzione di essa, come $V = V_{est}/\varepsilon$. A differenza dell'elettrostatica elementare, però, siccome la carica estranea distrugge l'omogeneità del mezzo, la costante dielettrica viene a dipendere dalla distanza, o equivalentemente assume un valore distinto per ogni componente di Fourier $\mathbf{q}$ del potenziale:

$$V(\mathbf{q}) \equiv \frac{V_{est}(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \qquad [3.49]$$

Utilizzeremo in parte la notazione di Dirac, con i *bra* ed i *ket*, nella quale l'equazione di Schrödinger dell'elettrone libero è scritta $\mathcal{H}_\circ |\mathbf{k}\rangle = \epsilon^\circ_\mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle$, con $\epsilon^\circ_\mathbf{k} = \hbar^2 k^2/2m$. Se $V(\mathbf{r})$ è l'energia potenziale dell'elettrone in presenza dell'impurezza l'equazione di Schrödinger diventa

$$(\mathcal{H}_\circ + V(\mathbf{r}))\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \epsilon_\mathbf{k}\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r}) \qquad [3.50]$$

Calcoliamo $\psi_\mathbf{k}$ al primo ordine in teoria delle perturbazioni [16] (cfr. *Appendice C*)

$$\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}'| V |\mathbf{k}\rangle}{\epsilon^\circ_\mathbf{k} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}'}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \qquad [3.51]$$

dove $\langle \mathbf{k}'| V |\mathbf{k}\rangle \equiv (1/2\pi)^{3/2} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}$ coincide con la componente di Fourier $V(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ dell'energia potenziale. Queste funzioni

[16] Per r grandi lo schema perturbativo è giustificato, ma è del tutto improprio per $r \to 0$, dove V addirittura diverge. Non è lecito quindi costruire pacchetti molto localizzati con le onde piane, e ci si preclude fin dall'inizio la possibilità di descrivere correttamente eventuali elettroni legati.

d'onda descrivono gli elettroni ridistribuiti attorno all'impurezza. La loro densità attorno all'impurezza è data, a temperatura finita, dalla somma dei moduli quadri delle funzioni d'onda occupate, ossia, utilizzando la distribuzione di Fermi $f(\mathbf{k}) \equiv f(\epsilon^\circ_\mathbf{k})$ da

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\mathbf{k} f(\mathbf{k})\,|\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r})|^2 \tag{3.52}$$

La corrispondente densità di carica, $\rho(\mathbf{r}) = -en(\mathbf{r})$, determina un potenziale elettrostatico, ϕ, nel quale il singolo elettrone acquista l'energia $U = -e\phi$. Siccome ϕ soddisfa l'equazione di Poisson, $-\nabla^2\phi = \rho/\varepsilon_\circ$, per l'energia potenziale U varrà una equazione analoga

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_\circ} n(\mathbf{r})$$

Questa energia potenziale dovrà essere inclusa nel termine V dell'equazione di Schrödinger, perché gli elettroni rispondano non solo all'impurezza estranea, ma anche alla loro propria reazione collettiva.

Prima di sostituire lo sviluppo perturbativo [3.51] nell'equazione di Poisson, fermiamoci a controllare cosa avviene in assenza di cariche estranee. A $T = 0$, per semplicità, la densità vale $n_\circ = \sum_\mathbf{k} |e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|^2$ costante, e la corrispondente densità di carica negativa, ρ_-, si deve neutralizzare con quella positiva dei noccioli, ρ_+. Quindi, se supponiamo per semplicità ρ_+ anch'essa uniforme, abbiamo $\rho_+ = -\rho_- = en_\circ$ e dobbiamo aggiungere il corrispondente termine ρ_+ al membro destro dell'equazione di Poisson. L'elettrone libero con uno sfondo carico positivo uniforme viene chiamato *jellium*, che in inglese suona come *gelatinio* ed è un metodo spiccio per garantire neutralità di carica al gas d'elettroni. Con questa aggiunta l'equazione di Poisson va riscritta

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_\circ}\left[n(\mathbf{r}) - n_\circ\right] \tag{3.53}$$

Per risolvere l'equazione di Poisson si ricorre ad un metodo classico: si sostituisce ad ambo i membri le serie di Fourier delle funzioni U ed $n - n_\circ$, si calcola il laplaciano (che agisce solo sull'onda piana) e si uguagliano i coefficienti di Fourier dei due membri risultanti. Per l'energia potenziale lo sviluppo sul numero infinito, ma discreto, di vettori d'onda $\mathbf{q}$ ammessi dalle condizioni al contorno di Born-von Kármán vale

$$U(\mathbf{r}) = \sum_\mathbf{q} U(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{3.54}$$

e per la deviazione della densità

$$n(\mathbf{r}) - n_\circ = \sum_{\mathbf{q}} n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{3.55}$$

Sostituendo questi due sviluppi nell'equazione [3.53] si ricava

$$q^2 U(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\varepsilon_\circ} n(\mathbf{q}) \tag{3.56}$$

Ora mostreremo che la densità n è proporzionale al potenziale V che l'ha generata (questa è la condizione di linearità richiesta per poter definire una costante dielettrica). Per ottenere un'espressione di $n(\mathbf{q})$ basta valutare il modulo quadrato di ψ dalla [3.51], sempre al primo ordine in V

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1 + \sum_{\mathbf{k}'} \left[\frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}'}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} + \text{c.c.} \right]$$

dove c.c. indica il complesso coniugato del primo termine della sommatoria; dalla definizione della densità [3.52] la sua deviazione risulta

$$n(\mathbf{r}) - n_\circ = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) \left[\frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}'}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} + \text{c.c.} \right] \tag{3.57}$$

Ora è semplice vedere che la trasformata di Fourier della [3.57], $n(\mathbf{q})$, è proporzionale a $V(\mathbf{q})$

$$\begin{aligned} n(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int d\mathbf{r} (n(r) - n_\circ) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) \Big(\frac{V(\mathbf{k}'-\mathbf{k})}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}'}} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \frac{V(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}'}} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{q}} \Big) \\ &= V(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \Big(\frac{1}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{1}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \Big) \\ &\equiv \frac{1}{e^2} \chi(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) \end{aligned} \tag{3.58}$$

al primo passaggio si è integrato su $\mathbf{r}$, sfruttando l'ortogonalità delle onde piane nel reticolo, e al terzo si è definita la suscettività $\chi(\mathbf{q})$, che, sostituendo $\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{q}$ nella seconda frazione, si può riscrivere

$$\chi(\mathbf{q}) = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\epsilon^\circ_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon^\circ_{\mathbf{k}}} \tag{3.59}$$

Il risultato della [3.58] è molto importante: la deviazione della densità elettronica è direttamente proporzionale, tramite una suscettività χ, al potenziale che la genera (notiamo che è la semplice conseguenza di uno sviluppo perturbativo al primo ordine, necessariamente lineare). Sostituendo la [3.58] nell'equazione di Poisson [3.56] si ottiene

$$U(\mathbf{q}) = \frac{\chi(\mathbf{q})V(\mathbf{q})}{\varepsilon_o q^2} \quad [3.60]$$

Resta da applicare la condizione di autoconsistenza. Se V è il potenziale complessivo che agisce sul singolo elettrone, V_{est} è il potenziale *nudo* della carica estranea ed U quello che nasce a causa del riordinamento elettronico, deve valere $V = V_{est} + U$; sfruttando la [3.60] si ottiene

$$V(\mathbf{q}) = V_{est}(\mathbf{q}) + \frac{\chi(\mathbf{q})V(\mathbf{q})}{\varepsilon_o q^2}$$

Raccogliendo V, dalla definizione di costante dielettrica [3.49] si ha

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \chi(\mathbf{q})/\varepsilon_o q^2 \quad [3.61]$$

Come si era preannunciato componenti del potenziale perturbatore di diversa lunghezza d'onda vengono ridotte di quantità diverse: ε dipende da $\mathbf{q}$. In particolare lo schermo è efficacissimo a grandi distanze (ossia per q piccoli), mentre alle corte distanze ($q > \mathbf{k}_F$), siccome non ci sono stati popolati con grandi vettori d'onda, le onde piane elettroniche non riescono a neutralizzare le cariche estranee.

Tutto ciò si potrebbe vedere calcolando analiticamente la suscettività con le somme dell'equazione [3.59]; noi eviteremo il caso generale ed eseguiremo il conto solo nel limite dei piccoli q. In questo caso basta sviluppare $f(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ al primo ordine attorno ad $\epsilon^o_\mathbf{k}$

$$f(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \sim f(\mathbf{k}) + \frac{\partial f}{\partial \epsilon}\bigg|_{\epsilon^o_\mathbf{k}} (\epsilon^o_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon^o_\mathbf{k})$$

che, sostituita nella [3.59], la riduce a

$$\chi(\mathbf{q}) \sim -e^2 \sum_\mathbf{k} \frac{\partial f}{\partial \epsilon}\bigg|_{\epsilon^o_\mathbf{k}} = -e^2 \int g(\epsilon)\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon \sim e^2 g(\epsilon_\mathrm{F})$$

poiché, come si è discusso nel par. 3.5.5, la derivata della distribuzione di Fermi è data da un picco ad ϵ_F, approssimabile con $-\delta(\epsilon - \epsilon_F)$. In

definitiva, ribattezzando $\lambda^2 \equiv \varepsilon_o / e^2 g(\epsilon_F)$, si ottiene $\varepsilon(q) = 1 + 1/(\lambda q)^2$ (per $q \to 0$).

Se ora consideriamo la carica puntiforme del muone positivo di cui si parlava all'inizio, dal suo potenziale nudo, $V_{est}(r) \propto 1/r$, che ha trasformata di Fourier $V_{est}(q) \propto 1/q^2$, si ottiene

$$V(q) \propto \frac{1}{q^2\{1 + (\lambda q)^{-2}\}} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2 q^2}$$

Questa è la trasformata di Fourier di $V(r) = \mathrm{e}^{-r/\lambda}/r$, il potenziale schermato. Il significato di $\lambda = \sqrt{\varepsilon_o / e^2 g(\epsilon_F)}$ è evidente: si tratta della distanza di schermo, che misura la scala su cui diviene efficace la controreazione collettiva degli elettroni. Questa distanza è piccola: ad esempio per il Li $\lambda \sim 0,6$ Å. A distanze così corte non si può credere alla precisa forma esponenziale dello schermo, dato che $\lambda \sim k_F^{-1}$, coincide con il limite al di là del quale non ci sono più sufficienti stati elettronici occupati per costruire lo schermo. Ma, a prescindere dai dettagli, che la suscettività [3.59] descrive correttamente (consistono in oscillazioni di densità di carica, sovrapposte allo smorzamento esponenziale), il potenziale è efficacemente schermato e attorno ad un muone impiantato gli elettroni del litio sono soggetti ad un potenziale fortemente ridotto rispetto a quello del muone nel vuoto.

Lev Landau (1908-1968), discutendo originariamente il liquido formato da atomi di ^{3}He, notò per primo che, finché si considerano particelle fermioniche indipendenti, di energia che differisce al più di $k_B T$ da ϵ_F, l'effetto dominante della loro mutua interazione è semplicemente un cambiamento dei loro livelli $\epsilon_{\mathbf{k}}$ di singola particella. Il ragionamento di Landau si applica anche agli elettroni interagenti, e siccome il loro potenziale mutuo è schermato e quindi debole, l'influenza su $\epsilon_{\mathbf{k}}$ che ne risulta è piccola.

La considerazione è corretta solo se si accetta una premessa: per applicarla occorre *partire* da particelle indipendenti ed esistono casi in cui la premessa cade. Ciò avviene ad esempio nei superconduttori, dove gli elettroni sono addirittura legati a coppie e l'interazione mutua, mediata dalle vibrazioni reticolari, produce risultati drammatici rispetto al comportamento dei metalli *normali*, come la scomparsa della resistività elettrica e l'espulsione del flusso di campi magnetici esterni al di sotto di una temperatura critica (par. 3.12).

Nel caso in cui la premessa è valida (ad esempio nei metalli normali) va comunque sottolineato che l'interazione non è debole tra gli elettroni *nudi*, bensì tra quelli circondati dalla nube di schermo, che è un

effetto cooperativo tra tutti gli elettroni. È a questa nuova entità, elettrone più schermo, che va attribuita l'energia $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ed il comportamento semplice; essa viene battezzata *quasiparticella* ed è caratterizzata da una carica e, la stessa dell'elettrone, e da una massa efficace $m_{\mathbf{k}}$.

Il fatto che la descrizione più semplice sia soddisfacente solo in uno stretto intervallo di energie costringe a riconsiderare le interazioni tra quasiparticelle quando si ha a che fare con stati molto eccitati, quali quelli che si ottengono con l'emissione o l'assorbimento di luce, di raggi X, o con l'effetto Auger (par. 2.8.3). In questi casi il comportamento collettivo può essere dominante. Viceversa nel calcolo delle grandezze termodinamiche (calore specifico e conducibilità, ad esempio) contano soprattutto i livelli nei quali la distribuzione di Fermi-Dirac è intermedia tra 0 e 1, ossia proprio quelli compresi in uno strato di profondità k_BT attorno all'energia di Fermi, dove le quasiparticelle sono più debolmente interagenti; qui la nozione stessa di quasiparticella è meglio definita e le sue proprietà sono quasi interamente date dalla forma della banda $\epsilon_{\mathbf{k}}$.

Il sistema di quasiparticelle debolmente interagenti, soggette principalmente al potenziale periodico cristallino, viene chiamato *liquido di Fermi*, in analogia con l'^{3}He liquido e per distinguerlo dal *gas di Fermi* degli elettroni liberi, nel quale l'interazione mutua è del tutto assente.

3.5.11. Energia di coesione dei solidi

Se gli atomi di un solido non si separano spontaneamente ciò significa che l'energia complessiva del solido è minore dell'energia del sistema formato dagli atomi separati. La differenza tra la seconda e la prima quantità si chiama energia di coesione del solido. Qualitativamente si può vedere la ragione della coesione nella differenza di forma della funzione d'onda ψ e del suo modulo quadrato, passando dall'atomo al solido: la pendenza di ψ, che deve raccordarsi di cella in cella, risulta inferiore a quella dell'atomo isolato, entro distanze dell'ordine di quelle interatomiche nel solido. L'energia cinetica, proporzionale a $|\nabla\psi|^2$, risulta quindi inferiore, e questa riduzione, che è associata ad una minore localizzazione dell'elettrone, stabilizza il legame. Lo stesso fenomeno si vede nell'orbitale molecolare legante, che dà una densità $|\psi|^2$ relativamente alta nello spazio tra i due nuclei e una pendenza minore.

La tabella 3.2 mostra i valori che l'energia di coesione assume in composti rappresentativi delle diverse categorie di materiali, dagli isolanti ionici a quelli covalenti, ai semiconduttori, ai metalli, ai solidi

TABELLA 3.2
Energia di coesione di diversi cristalli

		Energia di coesione	
Cristallo	Legame	(eV/molecola)	(kJ/mole)
NaCl	ionico	7,94	766
diamante	covalente (isolante)	7,37	711
Si	covalente (semiconduttore)	4,68	452
Na	metallico	1,11	108
Ar	Van der Waals	0,08	7,5

molecolari; questi valori variano di circa due ordini di grandezza da un estremo all'altro, mentre le differenze all'interno di ogni categoria sono assai più modeste. Discuteremo a grandi linee l'origine della notevole variazione che la tabella mette in luce, trascurando i dettagli che distinguono i composti di una medesima categoria.

Si può sempre ricondurre l'origine della coesione ad un'attrazione elettrostatica tra cariche di segno opposto, a patto di identificare differentemente le entità cariche nei diversi casi. Di volta in volta occorre considerare come "mattoni" delle unità complesse differenti tra loro (ioni, ioni ed elettroni, atomi o molecole); la scelta è determinata dal valore molto maggiore dell'energia di legame interna di quei particolari mattoni rispetto alla loro coesione mutua. Ciò a volte significa che il mattone sopravvive alla distruzione del solido (liquefazione, sublimazione, dissoluzione in un solvente). L'energia di coesione resta in tutti i casi di natura coulombiana anche se le approssimazioni utilizzate per calcolarla variano grandemente. Discuteremo alcuni esempi tratti dalla tavola periodica, ed in questa breve lista incontreremo di nuovo le principali approssimazioni fatte, nel corso dei paragrafi precedenti, per costruire le strutture elettroniche.

Cristalli ionici. I solidi per i quali è più semplice una stima abbastanza accurata dell'energia di coesione su basi semiempiriche sono i sali ionici per eccellenza, gli *alogenuri alcalini*, come ad esempio l'NaCl. Il calcolo è, in prima approssimazione, interamente classico. Si tratta semplicemente di sommare l'energia elettrostatica tra tutte le coppie di ioni, assumendo nota la struttura del reticolo cristallino. L'energia può essere misurata sperimentalmente sciogliendo il sale in una soluzione, dove gli ioni mantengono la stessa struttura elettronica che nel solido,

quindi quest'ultima non entra nella determinazione dell'energia totale.

Vi sono diverse strategie per valutare le somme, tutte oramai di valore storico, dato che dall'avvento del calcolatore è senza dubbio più semplice generare numericamente un reticolo sufficientemente esteso ed effettuare direttamente su di esso l'addizione. Il risultato è assai vicino (entro il 10% circa) all'energia di dissociazione misurata sperimentalmente in soluzioni acquose. La repulsione tra i gusci elettronici degli ioni rende quasi interamente conto della differenza.

Cristalli molecolari. I gas nobili costituiscono un altro sistema nel quale il mattone, l'atomo, ha quasi la stessa struttura elettronica nel solido e nel gas rarefatto. Però in questo caso gli atomi statici, globalmente neutri, non si attraggono. L'interazione, detta di Van der Waals, è dinamica ed è data dal fatto che la distribuzione elettronica può essere istantaneamente sbilanciata: questo fatto crea un momento di dipolo, il cui campo determina un dipolo indotto sugli atomi vicini. Siccome il campo di dipolo dipende da r^{-3}, ed il momento indotto è proporzionale al campo, l'energia di una coppia di atomi, data dal prodotto scalare del momento di dipolo indotto per il campo che lo ha causato, risulta proporzionale a r^{-6}.

Questa energia attrattiva è controbilanciata da un termine repulsivo, che deve rappresentare la cosiddetta impenetrabilità delle shell elettroniche complete (espressione del principio di Pauli) e che di solito si descrive con un potenziale fenomenologico proporzionale a r^{-12} (la particolare potenza scelta, che deve essere comunque maggiore di 6, non ha una giustificazione specifica). Il potenziale che ne risulta, introdotto da John Edward Lennard-Jones (1894-1954) e noto col suo nome, si scrive

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad [3.62]$$

I parametri ϵ e σ dipendono dall'atomo considerato e si possono ricavare da misure di grandezze termodinamiche sul gas corrispondente (deviazioni dal comportamento di gas ideale). L'energia di coesione si può valutare, noto il reticolo in cui il gas cristallizza, con un calcolo classico analogo a quello del sale ionico, sommando i contributi della [3.62] su tutti i siti reticolari (data la rapida decrescita del potenziale bastano in pratica i primi vicini). Nel conto si può utilizzare la distanza interatomica sperimentale, oppure ricavare la posizione d'equilibrio per la quale l'energia che risulta dalle somme, $u(r)$, è minima. Nel secondo caso si possono confrontare sia i parametri reticolari, sia le energie di

coesione con i dati sperimentali dei diversi elementi. L'accordo è eccellente per i primi (entro il 5% per il neon, entro lo 0,3% per lo xenon); le seconde mostrano discrepanze del 30% per il neon e del 4% per lo xenon, dovute al contributo delle vibrazioni reticolari tramite l'energia di punto zero (infatti esso è tanto maggiore quanto minori sono le masse). Complessivamente l'energia di coesione è comunque piccola, come testimoniano le basse temperature di solidificazione (24 K per il neon e 161 K per lo xenon).

Un potenziale simile al [3.62] descrive alcuni altri *solidi molecolari* più complessi in un intervallo di temperature al di sotto del punto di liquefazione. La chimica organica offre numerose molecole di questo tipo (il metano, CH_4, e l'adamantano, una gabbia globulare di anelli, di formula $C_{10}H_{16}$, ne sono due esempi). La recente scoperta del fullerene, una sfera cava formata da sessanta atomi di carbonio, ne ha fornito un nuovo esempio inorganico. Si tratta di molecole di alta simmetria, globulari, che hanno facilità a riorientarsi attorno al loro baricentro e, prima della transizione di fase solido-liquido, danno luogo a particolari fasi intermedie, le *mesofasi plastiche*, caratterizzate da una dinamica rotazionale veloce, come quella dei liquidi, ma dalla disposizione dei baricentri nei nodi di un reticolo cristallino. Le rapide riorientazioni mediano il potenziale efficace a cui è soggetta ciascuna molecola in modo da renderne trascurabile la dipendenza dall'orientazione della molecola.

In virtù delle deboli interazioni di Van der Waals i cristalli molecolari presentano una grande varietà di proprietà dinamiche interessanti. Oltre alle mesofasi plastiche si hanno le numerose mesofasi liquido-cristalline, di maggior interesse applicativo. La più diffusa è la *nematica*, una fase anisotropica nella quale molecole di forma allungata tendono a mantenersi parallele le une alle altre, pur essendo soggette ad un moto diffusivo altrettanto veloce di quello del liquido. La possibilità di creare strutture ordinate e di disordinarli temporaneamente con l'applicazione di campi elettrici, alterandone reversibilmente le proprietà ottiche, ha dato luogo allo sviluppo dei visori a cristalli liquidi.

Cristalli covalenti. Diverso è il calcolo delle energie di coesione per quei solidi nei quali la struttura elettronica è mutata rispetto a quella dell'atomo o dello ione isolato. Questo è il caso dei metalli e dei cristalli covalenti. Nel secondo caso il legame forte è lo schema più semplice per affrontare il problema. Come si è visto nel par. 3.5.3 la banda piena offre un guadagno energetico pari a $-n\alpha$ rispetto agli n livelli atomici, dove il termine α rappresenta il valor medio della differenza tra

i potenziali atomici ed il potenziale cristallino, piccolissimo nelle bande interne e maggiore in quelle di valenza (in più le bande semipiene forniscono un ulteriore guadagno, poiché $\sum_0^{k_F} \epsilon_{\mathbf{k}} < n(\epsilon^a - \alpha)$.

In un tipico *solido covalente*, come il silicio, questo guadagno *non* è però il contributo principale all'energia di legame. Un abbassamento molto maggiore viene dagli integrali di sovrapposizione tra le funzioni $3s$ e $3p$. L'origine di questo contributo può essere compresa partendo da due punti di vista complementari, la struttura a bande e quella locale.

Consideriamo le bande del silicio, costruite secondo lo schema LCAO. Il reticolo è quello del diamante, costituito da due fcc impenetranti; la sua zona di Brillouin è per convenzione la stessa dell'fcc, ma deve ospitare gli elettroni di due atomi. Siccome ciascun atomo porta quattro elettroni ed offre quattro funzioni di valenza, la $3s$ e le tre $3p$, si formano quattro bande di valenza, quasi degeneri in energia, separate da un intervallo di circa 1 eV dalle bande di conduzione (l'entità di questa separazione e la degenerazione delle quattro bande inferiori possono essere valutate solo con il calcolo dettagliato).

Questa stessa miscela di stati può esser vista nello spazio diretto. La teoria del legame molecolare (cfr. par. 2.18.1) predice per il silicio la formazione di quattro orbitali ibridi sp^3, le cui funzioni d'onda di legame sono dirette verso i vertici del tetraedro. Gli orbitali di legame degli n atomi si combinano in una supermolecola, potenzialmente infinita. Ciò equivale a dire che nei solidi covalenti l'energia di coesione per atomo è molto vicina alla semisomma delle energie dei legami covalenti di ogni nodo, calcolate come se si trattasse di un legame molecolare. Il vantaggio energetico del legame tetraedrico del solido rispetto agli atomi isolati deriva in parte dalla maggior delocalizzazione che esso comporta, e quindi da una minore energia cinetica, ma non è possibile approfondire ulteriormente questo ragionamento qualitativo senza addentrarsi nei dettagli del calcolo.

Funzioni atomiche di una determinata specie, forzate nello schema LCAO in un reticolo qualsiasi, potrebbero dare energia totale addirittura superiore a quella degli atomi isolati. Questi solidi naturalmente non si formano: ogni specie atomica determina *anche* lo specifico reticolo in cui cristallizza.

Metalli. Per stimare la coesione dei metalli invece partiamo dal modello dell'elettrone libero. Per gli stati del nocciolo valgono i ragionamenti visti per gli isolanti: il loro contributo alla coesione è molto piccolo. Il vantaggio energetico del solido è dato piuttosto dall'energia

coulombiana attrattiva degli ioni sugli elettroni, meno l'energia cinetica media di questi ultimi. Il primo termine si può stimare considerando ioni puntiformi in una densità uniforme di carica elettronica, mentre il secondo, valutato a $T = 0$ con l'elettrone libero, vale $\int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = 3/5\epsilon_F$.

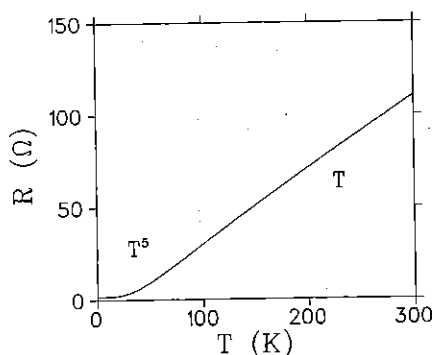
Un ulteriore abbassamento dell'energia del metallo è dato poi dal termine di scambio dell'equazione [3.3], il cui contributo risulta pari a circa la metà dell'energia coulombiana. Tutti e tre questi termini, nell'approssimazione drastica che stiamo descrivendo, hanno una dipendenza semplice dalla densità elettronica del metallo. Si può quindi trovare il valore della densità, per il quale l'energia del metallo è minima. I conti descritti qui sopra predicono la stabilità del solido per densità elettroniche dal 20% al 380% maggiori di quelle sperimentalmente osservate nei metalli alcalini; questo indica che la struttura elettronica dei metalli, persino di quelli semplici, è più complicata di quella descritta nei nostri modelli, che pure riproducono ragionevolmente altre proprietà (la conduzione elettrica, i calori specifici), ma che forniscono solo una stima qualitativa della coesione.

3.6
Conducibilità elettrica

I metalli, dal punto di vista sperimentale, sono l'esempio più immediato di conduttore ohmico: instaurando un campo elettrico al loro interno si provoca una densità di corrente proporzionale ad esso. In questa sezione considereremo la loro resistività ρ, ovvero la grandezza reciproca, la conducibilità σ, che è la costante di proporzionalità tra densità di corrente e campo elettrico. Ricordiamo che a temperatura ambiente σ varia tra i valori di circa $0,6\,10^8\,(\Omega\mathrm{m})^{-1}$ dei metalli nobili ad un ordine di grandezza in meno per Nb e Pb, considerati "cattivi metalli", ai $10^6\,(\Omega\mathrm{m})^{-1}$ della lega Ni-Cr, nella quale il disordine gioca un ruolo dominante. August Matthiessen scoprì che la resistività dei metalli è data dalla somma di due contributi, uno dei quali dipende dalla temperatura, l'altro dalla purezza. Misurando $\rho(T)$, nel 1864 fu in grado di valutare la purezza del rame commerciale, allora di grande importanza per i cavi telegrafici.

Nei materiali sufficientemente puri la resistività cresce linearmente con la temperatura tra qualche decina di gradi Kelvin e la fusione del materiale; il tasso di crescita relativo è dell'ordine del 3 per mille per grado, come si vede dalla figura 3.34 e fa di un metallo puro un ottimo termometro. Alle temperature più basse la resistività satura

a valori direttamente proporzionali alla concentrazione di impurezze (regola di Matthiessen) e, nei composti più puri, tra la saturazione e la dipendenza lineare compare un andamento proporzionale a T^5. Ricaveremo questi andamenti sperimentali dalla struttura elettronica, descritta nella sezione precedente, con l'uso di semplici modelli statistici.

FIGURA 3.34
Resistenza di un filo di platino in funzione della temperatura; un filo come questo è usato come termometro di precisione per $T > 30$ K. A basse temperature si ha un andamento $\propto T^5$, parzialmente mascherato da un contributo costante, evidente a T ancora inferiori, dovuto ad impurezze residue

I fenomeni di trasporto, tuttavia, non rientrano direttamente tra le applicazioni di meccanica statistica trattate nel primo capitolo, che si sono limitate ad esempi di termodinamica di sistemi complessivamente all'equilibrio: infatti si ha trasporto (di carica, di calore, di entropia ecc.) solo se il sistema che si considera è *fuori* dall'equilibrio termodinamico. Per poter discutere il problema in termini di funzioni termodinamiche si considera solitamente il sistema suddiviso in porzioni grandi abbastanza da poter essere descritte a loro volta da insiemi statistici, e sufficientemente piccole da essere caratterizzate al loro interno da un'unica temperatura [17].

Diversi approcci, semiclassici o quantistici, portano a scrivere le equazioni per l'evoluzione temporale verso l'equilibrio della funzione di distribuzione di un sistema inizialmente fuori equilibrio termodina-

[17] Questo schema ricalca quello dell'insieme grancanonico del par. 1.2.8, ma è applicato qui a parti di un unico cristallo, che all'equilibrio rappresenterebbe un sistema omogeneo.

mico; risolte queste equazioni, in linea di principio, si può calcolare ogni valor medio desiderato, inclusi i flussi delle funzioni termodinamiche, che misurano le proprietà di trasporto, ad ogni istante del processo di ritorno all'equilibrio. Noi non affronteremo questa teoria e ci limiteremo a modelli intuitivi, che la teoria completa può giustificare come approssimazioni: il modello interamente classico di Drude-Lorentz, sviluppato a cavallo del 1900, subito dopo la scoperta dell'elettrone da parte di J. J. Thomson, quando ancora si riteneva applicabile la meccanica newtoniana anche nel microscopico, ed il successivo modello di Sommerfeld, che ne adatta la descrizione ad un gas di elettroni quantistico.

3.6.1. Modello di Drude e modello di Sommerfeld

Il punto di partenza per i metalli resta la legge di Ohm: l'accelerazione dei portatori non è proporzionale al campo elettrico come richiederebbe l'equazione di Newton, bensì il campo è legato linearmente alla densità di corrente, ossia alla velocità di deriva (la velocità media) delle cariche. Per giustificare questo punto il modello cinetico più elementare è quello enunciato nel 1900 da Paul Drude. Ricapitoliamo a grandi linee il ragionamento di Drude: la resistività è dovuta agli urti, che gli elettroni compiono con una frequenza media τ^{-1} piuttosto elevata. Tra un urto ed il successivo il campo elettrico accelera l'elettrone, ma nell'urto tutta l'energia cinetica così acquistata viene persa, di modo che la velocità quadratica media degli elettroni (ossia la loro energia cinetica) non risente del piccolissimo termine di deriva, dovuto al campo, ossia $v_d = qE\,\tau/m \ll (\overline{v^2})^{1/2} \equiv v_{rqm}$. La densità di corrente è data dal prodotto della densità di elettroni, n, per la loro carica, q, per la velocità di deriva, e risulta proporzionale al campo elettrico E attraverso la conducibilità

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \tag{3.63}$$

Si suppone che nell'urto la velocità dell'elettrone perda istantaneamente la correlazione con il suo valore agli istanti precedenti (cioè che perda "memoria" della traiettoria seguita). Si tratta quindi di un urto efficace di cui non discutiamo per ora il meccanismo, composto forse di più eventi elementari; in una descrizione più accurata della dinamica il tempo τ rappresenta il cosiddetto *tempo di rilassamento*, nel quale l'autocorrelazione temporale della velocità, ossia il valor medio $\langle v(t+\tau)v(t)\rangle$, decade (ad esempio al valore v_{rqm}^2/e). Ciò è equivalen-

te ad aver dissipato nel singolo urto efficace tutta l'energia cinetica in eccesso dovuta all'accelerazione libera nel campo elettrico.

Il valore di τ si ottiene immediatamente, noto n, dalla misura sperimentale della conducibilità, tramite la [3.63]. Ad esempio per il rame a temperatura ambiente $\sigma = 0,59\,10^8\ (\Omega\mathrm{m})^{-1}$, da cui, con $n = 8,5\,10^{28}$ m^{-3}, $\tau = 2,4\,10^{-14}\,\mathrm{s}$. Un concetto legato al tempo di rilassamento è quello di *libero cammino medio*, $l = v_{rqm}\tau$, lo spazio percorso dall'elettrone sotto la libera azione del campo elettrico tra due urti efficaci.

Drude stimò la velocità quadratica media trattando gli elettroni come un gas classico, per il quale $v_{rqm} = \sqrt{3k_BT_a/m} \sim 1{,}2\ 10^5\,\mathrm{m/s}$, e ne ricavò quindi $l \sim 30\,\text{Å}$ per il rame a temperatura ambiente, pari a circa 10 passi reticolari (ancor meno per materiali più resistivi). Il modello rende conto della legge di Ohm e la causa degli urti venne inizialmente attribuita agli ioni del reticolo.

La valutazione classica di v_{rqm} però non giustifica l'andamento sperimentale della resistività con la temperatura che è dato da:

a) $\rho(T) \propto T$ fino a qualche decina di Kelvin;

b) a temperature inferiori $\rho \propto T^5 + \alpha x$, con x concentrazione di impurezze (regola di Matthiessen).

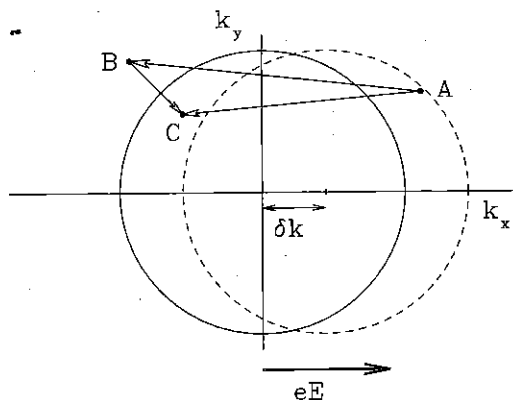
Nel modello di Drude non si può giustificare né l'andamento lineare in temperatura, né la saturazione alle basse temperature e neppure l'andamento a potenza: il libero cammino medio l, se si pensa ad ostacoli classici, in prima approssimazione non avrebbe motivo di variare con T e, siccome $v_{rqm} \propto T^{1/2}$, ne seguirebbe che $\rho \propto \tau^{-1} = v_{rqm}/l \propto T^{1/2}$, a tutte le temperature.

Dal par. 3.5.5 sappiamo inoltre che il moto degli elettroni in un reticolo ideale periodico non risente affatto degli ioni. Nella visione a elettroni (o quasiparticelle) indipendenti si può avere diffrazione di Bragg sul reticolo solo per vettori d'onda a bordo zona, dove però le autofunzioni sono onde stazionarie, e le relative quasiparticelle *non urtano* gli ioni, poiché non diffondono.

Il gas d'elettroni quantistico obbedisce alla statistica di Fermi, e la sua velocità quadratica media, pari a $2\bar{\epsilon}/m = 6\epsilon_F/5m$ per l'elettrone libero, dipende trascurabilmente dalla temperatura. L'effetto del campo elettrico sulla distribuzione di Fermi equivale ad uno spostamento dell'intera sfera di Fermi di $\delta\mathbf{k} = q\mathbf{E}\tau/\hbar$ dall'origine dello spazio $\mathbf{k}$ (cfr. fig. 3.35). Ciò segue dall'equazione semiclassica che governa la variazione del momento sotto l'influsso di una forza esterna, discussa al par. 3.5.9, ed ha il seguente significato: si realizza uno stato stazionario, mantenuto da urti che nel tempo τ ridistribuiscono il momento degli elettroni secondo la distribuzione d'equilibrio (la sfera

centrata nell'origine), e dal campo, che nello stesso intervallo di tempo fornisce a tutti gli elettroni il momento $\hbar\delta\mathbf{k}$. Potrebbero sorgere complicazioni in questo quadro semplice se i cammini liberi medi fossero confrontabili con le lunghezze d'onda degli elettroni rilevanti per la conduzione, $\lambda \sim 2\pi/k_F$, dell'ordine del passo reticolare, ma ciò, come vedremo, non si verifica (per una discussione approfondita cfr. Ashcroft, Mermin, 1976).

In definitiva, siccome la velocità di deriva $v_d = \hbar\delta\mathbf{k}/m$ è piccolissima (tipicamente frazioni di mm/s), la distribuzione di Fermi non è modificata apprezzabilmente e possiamo sostituire la velocità di Fermi $v_F \equiv \hbar k_F/m$ a v_{rqm} (trascurando il fattore $\sqrt{3/5}$ tra velocità quadratica media e velocità di Fermi, irrilevante in questa stima).

FIGURA 3.35
La sfera di Fermi tratteggiata, spostata di $q\mathbf{E}\tau/\hbar$ (in realtà una quantità impercettibile su questa scala) dal centro della prima zona, e quella in assenza di campo, a tratto pieno; gli urti tra elettroni ed onde vibrazionali e la diffusione elastica sui difetti garantiscono la ridistribuzione del momento allo spegnimento del campo, riportando gli elettroni dagli stati occupati (A) a quelli vuoti (B e C). Solo gli urti anelastici con i fononi (AC e BC) possono ricondurre all'equilibrio termodinamico, mentre gli urti elastici (AB), nei quali $|\mathbf{k}|$ non cambia, annullano solo il momento complessivo

Questa è l'unica essenziale differenza tra il modello semiclassico proposto negli anni Trenta da Arnold Sommerfeld (1868-1951) ed il precedente calcolo interamente classico. Non è una differenza da poco: $v_F = 1{,}6\ 10^6$ m/s per il rame, dieci volte maggiore della stima di Drude a temperatura ambiente, ed il libero cammino medio risulta quindi dell'ordine di cento passi reticolari, ma soprattutto v_{rqm} è costante fino

alle più basse temperature. Quindi, al contrario di quanto abbiamo assunto prima, la dipendenza di ρ, e quindi di τ, dalla temperatura deriva esclusivamente da quella del libero cammino, l.

Evidentemente la natura degli urti va reinterpretata; la loro causa, che non può essere il reticolo perfetto, *trasparente* per gli stati di banda, deve originare dalle deviazioni dall'ordine periodico dovute sia al disordine termico, ossia alle vibrazioni reticolari, sia alle impurezze.

Queste ultime, per concentrazioni non troppo elevate, danno ad $1/\tau$ (e quindi alla resistività) un contributo costante, proporzionale alla concentrazione: questo contributo rappresenta la probabilità di un urto con l'impurezza, tanto maggiore quanti più centri diffusori ci sono, come si osserva sperimentalmente (regola di Matthiessen).

Il disordine termico, viceversa, è responsabile della dipendenza di ρ dalla temperatura, attraverso l'interazione elettrone-fonone, che si è discussa in relazione all'approssimazione di Born-Oppenheimer (par. 3.1.2). Si tratta quindi di urti con le onde vibrazionali e la probabilità di un urto risulta proporzionale all'ampiezza delle vibrazioni, che, come vedremo nel par. 3.9.1, è lineare in T alle alte temperature. Questa dipendenza si riconcilia perfettamente con la resistività sperimentale di figura 3.34.

Alle basse temperature si può mostrare che l'ampiezza di vibrazione rilevante (che corrisponde al numero medio dei quanti di vibrazione in grado di interagire con gli elettroni del cristallo) diminuisce come T^3, ma contemporaneamente gli urti stessi diventano sempre meno efficaci. Come rivedremo discutendo il trasporto termico (par. 3.9.3) hanno luogo solo (Ziman, 1975) quegli urti nei quali gli elettroni diffondono *tra* stati all'interno di una crosta sferica di spessore k_BT attorno alla superficie di Fermi, ovvero conta solo una frazione k_BT/ϵ_F di tutti i possibili stati elettronici iniziali ed una frazione uguale di quelli finali. Questo porta un altro fattore $\propto T^2$ nella resistività ed il prodotto dei due fattori dà la dipendenza osservata, $\rho \propto T^5$.

Una descrizione intuitiva del ruolo degli urti nella redistribuzione del momento è illustrata nella figura 3.35. Gli stessi processi mostrati in figura in relazione al ritorno all'equilibrio, dopo lo spegnimento del campo, sono responsabili dell'equilibrio stazionario *con* il campo, e cioè dello spostamento finito $\delta\mathbf{k}$ della sfera di Fermi e quindi della velocità di deriva finita degli elettroni, $v_d = \hbar\delta\mathbf{k}/m$.

3.7
Semiconduttori

Nel 1931, quando già l'applicazione della meccanica quantistica all'interpretazione delle proprietà fondamentali dei solidi aveva dato tanti brillanti risultati, Pauli scriveva a Peierls: "Non si deve lavorare sui semiconduttori, sono una porcheria. Chi sa se i semiconduttori esistono realmente". Per valutare nel giusto contesto questa affermazione incauta va ricordato che in questo, come in altri campi, lo sviluppo impetuoso più recente è andato di pari passo con grandi progressi tecnologici nella crescita, nella purificazione e nella manipolazione dei cristalli, ma è certo che già in quello stesso anno 1931 Wilson gettò le basi per l'interpretazione delle proprietà elettroniche dei semiconduttori. Noi ne affrontiamo gli aspetti basilari nei prossimi paragrafi; su di essi si reggono le numerosissime applicazioni ai dispositivi che hanno reso possibile lo sviluppo dell'elettronica moderna. I semiconduttori non sono certamente l'unico materiale alla base di tecnologie avanzate ed esistono ormai diversi dispositivi basati su proprietà peculiari di altre categorie di composti: dai cristalli liquidi dei display, ai materiali magnetici delle memorie di massa (i dischi) dei calcolatori, dalle fibre ottiche usate nella trasmissione di dati, ai superconduttori in alcune prototipi di applicazione. Il ruolo dei semiconduttori, però, ed in particolare quello del loro capostipite, il silicio, resta finora insuperato: si trovano scagliette (*chips*) di questo cristallo in quasi ogni dispositivo.

Alla fine di questo paragrafo descriveremo i due mattoni fondamentali degli sviluppi applicativi: il diodo a giunzione ed il transistor. Il loro funzionamento discende dalle proprietà elettriche dei semiconduttori che ora descriveremo e giustificheremo.

Come si è visto nel par. 3.5.4 una banda piena non contribuisce alla conduzione elettrica, e questo fatto determina la risposta elettrica di tutti quei materiali la cui struttura elettronica prevede uno stato fondamentale con le n bande più interne piene e la n + 1-esima vuota. L'avere la banda più esterna piena accomuna isolanti veri e propri, come il diamante, e semiconduttori, come il silicio. In particolare i due esempi citati sono materiali monoatomici (carbonio e silicio appartengono alla IV colonna della tavola periodica) contraddistinti dalla medesima struttura cristallina e dallo stesso tipo di legame covalente. Le proprietà elettroniche di entrambi sono dominate dalle ultime due bande, la n-esima – di *valenza* – e la n + 1-esima – di *conduzione*.

Ciò che distingue quantitativamente isolanti da semiconduttori è la larghezza dell'intervallo di energie proibite (*gap*) tra banda di valenza

TABELLA 3.3
Alcune grandezze di semiconduttori rappresentativi: passo reticolare, a e ampiezza del gap, ϵ_g, a temperatura ambiente; temperatura di fusione, T_f, costante dielettrica statica relativa, ε_r; masse efficaci per elettroni, m_e (le due componenti del tensore per Si e Ge), per buche pesanti, m_{hp}, e per buche leggere, m_{hl}

	diamante	Si	Ge	GaAs	InSb
a (Å)	3,56	5,43	5,65	5,65	6,48
T_f (K)	4.000*	1.685	1.210	1.511	809
ε_r	5,7	11,9	16,0	13,0	17,7
ϵ_g (eV)	5,47	1,12	0,66	1,42	0,18
m_e/m	-	0,9 0,2	1,6 0,08	0,07	0,01
m_{hp}/m	2,2	0,5	0,3	0,5	0,4
m_{hl}/m	0,7	0,2	0,04	0,08	0,02
	* a 10^5 bar				

e banda di conduzione. Notiamo che in virtù del gap nel materiale perfetto e puro gli elettroni della banda di conduzione (tranne che per qualche raro caso di gap strettissima, come nell'InSb) costituiscono un gas non degenere anche a temperatura ambiente, nel senso discusso al par. 1.10.4: la funzione di Fermi-Dirac per essi vale sempre molto meno dell'unità e può quindi essere approssimata dalla funzione di Boltzmann.

Con queste semplici nozioni si ricava la distinzione tra isolanti e semiconduttori. Come vedremo la densità di portatori di carica liberi è proporzionale a $\exp(-\epsilon_g/2k_BT)$: gli isolanti non conducono perché l'intevallo proibito è di diversi eV e, di conseguenza, il numero di elettroni che occupano stati in banda di conduzione è del tutto trascurabile per un campione macroscopico anche a temperature elevate. Per i semiconduttori, con intervalli d'energia proibiti $\epsilon_g \approx 1$ eV (cfr. tab. 3.3), la densità di elettroni in banda di conduzione a temperatura ambiente risulta viceversa $n \approx 10^{10}$ cm^{-3}.

Questo calcolo vale quando il materiale è un cristallo perfetto, chimicamente purissimo, isolato elettricamente ed in equilibrio termodinamico: si parla allora di semiconduttore *intrinseco*. I portatori di carica sono pochi – molti meno che in un metallo – e però il loro comportamento è del tutto analogo a quello derivato per i metalli, in base alla teoria di Sommerfeld (l'estensione semiclassica del modello cinetico di Drude). In particolare la conducibilità vale $\sigma = ne^2\tau/m$, ma la sua dipendenza dalla temperatura, più che dalla debole variazione di τ, è dominata dalla forma esponenziale di n, dovuta alla distribuzione

di Boltzmann. La resistività del silicio intrinseco è dell'ordine di 10^{-3} Ωm a temperatura ambiente [18] contro i $1,6\,10^{-8}$ Ωm del rame, ed in più *decresce* rapidamente al crescere della temperatura.

Abbiamo già discusso la banda di conduzione dei metalli a bordo zona, dove la concavità di $\epsilon_{\mathbf{k}}$ risulta rivolta verso il basso; gli elettroni, di carica $e < 0$ e massa efficace negativa, possono essere descritti nei termini di quasi-particelle di carica positiva (e $m^* > 0$), le buche. Una descrizione del tutto equivalente si applica agli stati sulla cima della banda di valenza nei semiconduttori. Ad ogni elettrone eccitato termicamente in banda di conduzione corrisponde una buca (o *lacuna*) in banda di valenza; in presenza di un campo elettrico, anche le buche contribuiscono alla corrente con un termine che si somma a quello degli elettroni di conduzione. La conducibilità diventa allora $\sigma = ne^2\tau_e/m_e + pe^2\tau_h/m_h$, dove si indica convenzionalmente con n la densità degli elettroni di conduzione e con p quella delle buche di valenza, con masse efficaci e tempi di rilassamento contraddistinti rispettivamente dai pedici e ed h (per *hole*, buca in inglese).

Ricordiamo che, dalla definizione di massa efficace in termini della curvatura della banda, più la banda è incurvata, più la particella risulta leggera. La massa efficace quindi assume diversi valori nei diversi punti dello spazio reciproco, ma anche valori differenti nello stesso punto $\mathbf{k}$, per portatori appartenenti a bande degeneri in energia in quel punto; questo giustifica la distinzione, ad esempio, tra buche *leggere* e *pesanti* nella tabella 3.3 (esse appartengono a due diverse branche della banda di valenza, degeneri a $\epsilon = \epsilon_v$, sulla cima comune alle due bande, e la prima ha curvatura maggiore). Infine in generale si hanno *tensori* di massa efficace nei cristalli, ossia l'elettrone o la buca subiscono accelerazioni diverse nelle diverse direzioni, il che porta a differenti velocità di deriva. Tra le diverse grandezze caratteristiche di elettroni e buche si definisce la mobilità μ: essa è la costante di proporzionalità tra velocità di deriva e campo elettrico, direttamente proporzionale al tempo di rilassamento τ, $\mu = e\tau/m^*$, e permette di riscrivere la conducibilità come

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \qquad [3.64]$$

Abbiamo sottolineato che stiamo descrivendo materiali puri ed isolati. Infatti la conducibilità dei semiconduttori può essere influenzata da fattori *estrinseci*: una conducibilità in eccesso rispetto a quella intrin-

[18] In realtà a temperatura ambiente la resistività del silicio è più bassa e dominata da residue impurezze, come si spiegherà più oltre.

seca può essere indotta ad esempio da assorbimento di energia proveniente dall'esterno da parte degli elettroni. Il caso più significativo è quello in cui l'eccitazione è fornita da fotoni – si parla allora di conducibilità *fotoindotta* o fotoconducibilità, ma fasci di particelle cariche sortiscono il medesimo effetto – l'assorbimento di un quanto d'energia maggiore di ϵ_g libera contemporaneamente un elettrone ed una buca. Questo tipo di fenomeno è condiviso anche dagli isolanti (il diamante fotoconduce se sottoposto a radiazione nel lontano ultravioletto).

Un altro fattore estrinseco è la presenza nella matrice cristallina di concentrazioni anche piccolissime di opportune impurezze, che possono introdurre una densità rilevante di portatori di carica – elettroni in banda di conduzione o buche in banda di valenza – già a temperatura ambiente. La conducibilità può risultare interamente dominata da questi portatori di origine estrinseca e si parla allora di semiconduttori *drogati*. Le impurezze si distinguono in *donori* se tendono a liberare elettroni in banda di conduzione – drogaggio di tipo n – e *accettori* se viceversa forniscono buche in banda di valenza – drogaggio di tipo p.

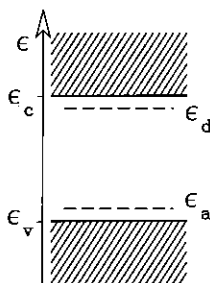
L'esempio più semplice è costituito da semiconduttori monoatomici *drogati* con atomi immediatamente precedenti o successivi nella tavola periodica a quello costituente, come boro (accettore) o fosforo (donore) in silicio. Accenniamo a quest'ultimo caso (l'altro è del tutto equivalente, se si tratta la buca al posto dell'elettrone). Il fosforo, di configurazione $[\mathrm{Ne}](3s)^2(3p)^3$, ha un elettrone $3p$ in più rispetto al silicio; occupa un sito reticolare (sostituisce un Si) e quattro dei suoi orbitali, ibridi a simmetria tetraedrica (par. 2.18.1), formano il legame con quattro atomi di Si primi vicini. Il quinto elettrone è spaiato e risente del potenziale attrattivo del suo ione, ma anche del potenziale cristallino. In una prima, grossolana approssimazione si può considerare il cristallo come un mezzo omogeneo di costante dielettrica pari a quella statica (per il silicio $\varepsilon_r = 11,9$), in cui la massa m dell'elettrone è sostituita dalla sua massa efficace, m_e. Lo ione fosforo ed il suo elettrone in eccesso si possono trattare come un atomo idrogenoide (*Appendice C*), che, tenendo conto della massa efficace ($m \to m_e$) e della costante dielettrica (nel potenziale $e^2 \to e^2/\varepsilon_r$), ha un raggio atomico pari al raggio di Bohr $a_\circ$ aumentato del fattore $m\varepsilon_r/m_e$. Ad esempio per P in Si $\overline{m_e} \approx 0,2m$ ed $a_\circ \approx 30$ Å [19]. Il risultato giustifica l'uso della co-

[19] In realtà nel caso del silicio l'anisotropia della massa efficace elettronica rende il modello inadatto ad una valutazione precisa e fornisce solo un ordine di grandezza ($\overline{m}_e$ sta infatti per massa efficace media). Viceversa in GaAs il minimo sferico (in **k**) della banda di conduzione e la piccola massa efficace producono valori in ottimo accordo con i dati sperimentali.

stante dielettrica per elettroni che effettivamente esplorano un discreto numero di celle del reticolo. I livelli energetici viceversa scalano di un fattore $m_e/m\varepsilon_r^2$ rispetto al livello $1s$ dell'idrogeno, quindi l'energia di ionizzazione è grandemente ridotta. Per impurezze di zolfo in GaAs essa risulta esser di circa 6 meV mentre per impurezze di fosforo in Si il dato sperimentale è dell'ordine di 50 meV, in ogni caso un ventesimo di ϵ_g e confrontabile con $k_B T$ a temperatura ambiente.

A $T = 0$ K il livello dell'impurezza è occupato (giace sotto il livello di Fermi); per $T > 0$ esiste una probabilità finita che l'atomo idrogenoide si ionizzi per agitazione termica e liberi il suo elettrone in banda di conduzione: l'energia di ionizzazione corrisponde alla differenza tra il livello fondamentale dell'impurezza, ϵ_d, ed il fondo della banda di conduzione, ϵ_c. In definitiva si può considerare il livello fondamentale dell'elettrone legato come un singolo stato posto poco al di sotto del minimo della banda di conduzione, come è illustrato in figura 3.36.

In presenza di un'alta concentrazione di impurezze si può formare una banda strettissima nel gap, la cui larghezza è influenzata ulteriormente dalla distribuzione disordinata del drogante; nel Si solitamente la concentrazione è tale da rendere completamente trascurabile la sovrapposizione e i livelli di impurezza vengono trattati come livelli atomici del tutto localizzati, mentre bande incipienti si osservano in GaAs a concentrazioni elevate effettivamente realizzabili nei dispositivi.

FIGURA 3.36
Posizione dei livelli fondamentali dell'accettore (ϵ_a) e del donore (ϵ_d) nel gap

3.7.1. Legge di azione di massa

Calcoliamo la densità di elettroni in banda di conduzione per un semiconduttore intrinseco; d'ora in avanti, per semplicità, supporremo di

aver a che fare con bande di valenza e di conduzione con minimo a $k = 0$ e isotrope (con superfici equienergetiche sferiche nell'intorno del minimo). La condizione di non degenerazione del semiconduttore intrinseco significa che il potenziale chimico, che per i semiconduttori è consuetudine chiamare impropriamente livello di Fermi, è posto all'interno del gap, lontano sia da ϵ_c, sia da ϵ_v; l'improprietà sta nel fatto che nel gap non c'è alcun livello occupabile e viene a cadere la definizione di $\epsilon_{\rm F}$, formulata per i metalli, come l'energia massima degli stati occupati dagli elettroni a $T = 0$.

In condizione di non degenerazione ($k_BT \ll E_g$) la funzione di Fermi-Dirac è approssimata dalla distribuzione di Boltzmann

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon-\epsilon_F}{k_BT}\right)} \approx \exp\left(-\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_BT}\right) \qquad [3.65]$$

La densità di elettroni in banda di conduzione è data dall'integrale sulla banda del prodotto tra f e la densità degli stati $g(\epsilon)$. Quest'ultima è assai complicata, in una banda reale, ma, grazie alla [3.65], il prodotto fg è significativo solo sul fondo della banda, dove $\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_c$ è piccolo; qui si può approssimare l'energia dei livelli come

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \qquad [3.66]$$

grazie all'approssimazione di massa efficace, discussa al par. 3.5.9. Questa espressione si ottiene come sviluppo al primo ordine della banda di legame forte – equazione [3.33] – e dà un simile andamento parabolico anche alla cima della banda di valenza (con concavità invertita).

Siccome la forma della banda nell'intorno dell'estremo è una parabola, come quella del gas di Fermi, il calcolo della densità degli stati – equazione [3.38] – fornisce un risultato analogo a quello dell'elettrone libero, ovvero $g(\epsilon) = 1/2\pi^2(2m_e/\hbar^2)^{3/2}\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}$. Per ottenere la densità complessiva di elettroni in banda di conduzione occorre integrare il prodotto di questa funzione per la $f(\epsilon)$ di equazione [3.65] tra ϵ_c e la cima della banda; estendendo il limite superiore di integrazione all'infinito (verso la cima della banda di conduzione il contributo dell'integrando tende comunque esponenzialmente a zero), si ricava

$$n = \int_{\epsilon_c}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = 2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{k_BT}\right) \qquad [3.67]$$

dove, dopo la trasformazione $x^2 = (\epsilon - \epsilon_c)/k_BT$, si sono sfruttati gli integrali gaussiani di *Appendice A*.

Il calcolo della densità di buche p in banda di valenza è quasi identico, se si riconosce che la funzione di Fermi-Dirac per la buca è il complemento a uno di quella per l'elettrone (la buca è l'assenza di un elettrone e la somma delle loro probabilità di occupazione deve essere uno su ogni stato). Il risultato è

$$p = 2\left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_F - \epsilon_v}{k_B T}\right) \tag{3.68}$$

Dalle espressioni di p ed n si ricavano due utili espressioni. Da un lato, imponendo che per un semiconduttore intrinseco $n = p$ (come è richiesto dalla condizione di normalizzazione [1.206]), si ottiene la dipendenza dalla temperatura di ϵ_F

$$\epsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e} \tag{3.69}$$

Questa equazione mostra che a $\mathrm{T} = 0$ ϵ_{F} giace a metà del gap, e, se le masse efficaci di elettroni e buche non si differenziano troppo, la sua posizione resta lontana dai bordi del gap anche per $T > 0$, giustificando l'assunzione di non degenerazione. Si noti che le equazioni [3.67] e [3.68] valgono anche per semiconduttori drogati, a patto che sia mantenuta la condizione di non degenerazione. In questo caso la posizione del livello di Fermi nel gap è determinata dai droganti – a T non troppo elevate il drogaggio con accettori lo sposta verso ϵ_v, e il drogaggio con donori lo sposta verso ϵ_c – il che riduce l'una delle due densità a scapito dell'altra.

Una seconda relazione si ottiene dal prodotto delle due densità, che risulta indipendente da ϵ_F

$$np = 4\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{k_B T}\right) \tag{3.70}$$

Anche questa equazione, nota col nome di *legge d'azione di massa*, continua a valere anche per semiconduttori drogati, purché non degeneri. In particolare nel caso del semiconduttore intrinseco, approssimando $m_e = m_h = m^*$, si ottiene la seguente semplice dipendenza esponenziale già discussa all'inizio del paragrafo in relazione alla conducibilità

$$n_i = p_i = 2\left(\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}\right) \tag{3.71}$$

dove n_i e p_i sono le densità intrinseche di portatori. Con l'equazione [3.71] e con i dati di tabella 3.3 si può ricavare la resistività intrinseca del silicio a temperatura ambiente, citata all'inizio del par. 3.7.

Si è detto che l'equazione [3.70] vale anche per materiali drogati, $np = n_i p_i$. Analizziamo il caso di drogaggio di tipo n ed ammettiamo che vi sia una densità N_d^+ di donori ionizzati: se $N_d^+ \gg n_i$, la densità di elettroni in banda di conduzione è dominata dal drogaggio, con $n \approx N_d^+$. Di conseguenza la densità di *portatori minoritari* (il termine identifica in genere i portatori di carica non dovuti al drogaggio, in questo caso le buche) sarà $p = n_i^2/N_d^+ \ll n$. La figura 3.37 mostra l'andamento con la temperatura di n a concentrazione di donori fissa. Si distingue una regione intrinseca, ad alte temperature, da una regione di esaustione, a T intermedie, nella quale ϵ_F si trova tra ϵ_d ed ϵ_c, molto al di sopra di metà gap.

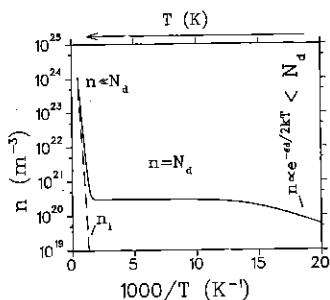
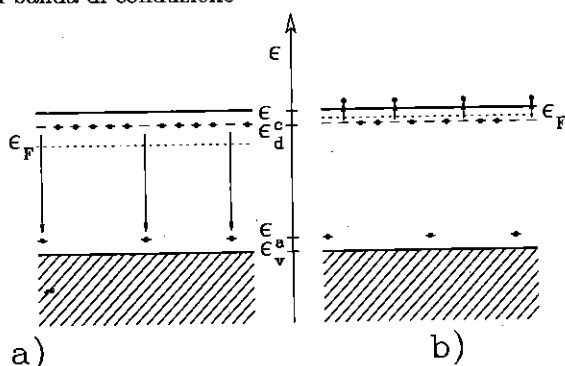
FIGURA 3.37
Dipendenza di n (notare la scala logaritmica) da 1000/T in un semiconduttore con una concentrazione N_d di donori: a temperature intermedie tutti i donori sono ionizzati e $n = N_d$ (esaustione); a basse temperature i donori sono parzialmente ionizzati e $n = N_d^+$ (congelamento); ad alte temperature $n = n_i > N_d$ (regione intrinseca) ed il comportamento è quello che si avrebbe in assenza di donori (segmento tratteggiato)

In pratica in un semiconduttore drogato, n o p, vi sono sempre tracce di atomi droganti dell'altro tipo ed anzi questo fatto viene sfruttato per ottenere cristalli che simulano condizioni di grande purezza. Ad esempio concentrazioni dell'ordine di 10^{15} atomi cm^{-3}, pari a circa 10 parti per miliardo rispetto agli atomi della matrice, sono piccolissime in assoluto, ma già elevate per alcune applicazioni. È difficile ottenere purezze migliori, anche se il silicio è di gran lunga il materiale che si sa purificare meglio. Se, viceversa, si hanno concentrazioni di accettori e di donori $N_a < N_d$, sia gli stati di valenza, sia quelli di accettore saranno (quasi) completamente occupati ed il materiale si comporterà come un semiconduttore con $N_d - N_a$ donori, come è mostrato in

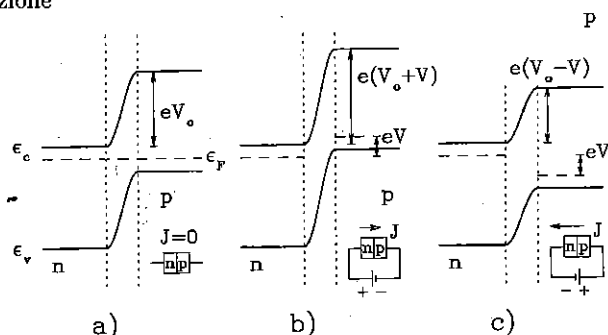
figura 3.38. Questo fatto si sfrutta in particolare per ottenere condizioni equivalenti a quelle intrinseche; se ad esempio si hanno frazioni residue ineliminabili di drogante di tipo n, esse si possono compensare con densità superiori di accettori *profondi*, ossia con livelli ϵ_a tali che $\epsilon_a - \epsilon_v \gg k_B T$. Per questo motivo, pur compensando completamente i donori residui, gli accettori profondi non contribuiscono alla densità di buche in banda di valenza.

FIGURA 3.38
$N_a < N_d$; in a: situazione a $T = 0$, con gli N_a livelli accettori saturati da elettroni dei donori; in b: $T > 0$ – le popolazioni elettroniche dei livelli di valenza e di accettore non cambiano apprezzabilmente rispetto a $T = 0$, mentre gli $N_d - N_a$ livelli donori residui si ionizzano ulteriormente trasferendo elettroni in banda di conduzione

3.7.2. Dispositivi

Abbiamo discusso alcune proprietà di semiconduttori omogenei. I dispositivi però sfruttano il comportamento peculiare di materiali semiconduttori non omogenei. L'esempio più semplice è dato dalla sovrapposizione ideale o *giunzione* di due semiconduttori drogati n e p, che si comporta come un diodo raddrizzatore: lascia passare la corrente quando il campo è applicato in una direzione e, per campi non troppo elevati, la blocca, ossia ne lascia passare una intensità estremamente più piccola nella direzione opposta. Il termine *giunzione* non deve trarre in inganno: per realizzare questo dispositivo non si possono congiungere due cristalli drogati separatamente, perché l'ossido che inevitabilmente si forma all'interfaccia ne altererebbe le proprietà. Occorre invece utilizzare un unico cristallo e tecnologie che consentono di localizzare donori in una sua metà (n) ed accettori nell'altra (p), con uno

strato di transizione estremamente sottile.

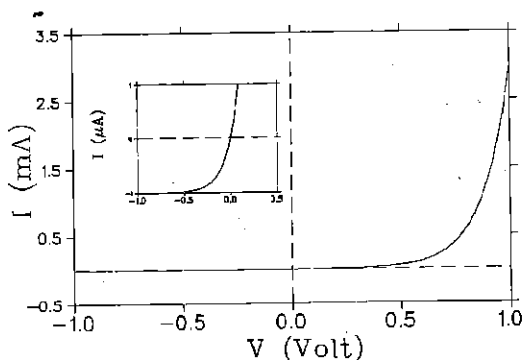
All'equilibrio il potenziale chimico, ϵ_F, deve essere lo stesso in tutto il cristallo, ma nel paragrafo precedente abbiamo visto che esso si trova vicino ad ϵ_c nella zona n e vicino ad ϵ_v nella zona p. Di conseguenza lo schema delle bande sarà quello mostrato in figura 3.39a: nei pressi dello strato di transizione le buche della zona p fluiscono verso la zona n e gli elettroni di n diffondono verso p, fino al raggiungimento dell'equilibrio, con la formazione di un doppio strato di carica che crea un controcampo.

FIGURA 3.39
Bande di una giunzione $p-n$. a: $V=0$; il tratteggio verticale indica lo strato di transizione, dove si crea un campo elettrico che tiene separate le cariche, a cui corrisponde la differenza di potenziale V_o; b: polarizzazione inversa, $V<0$; c: polarizzazione diretta, $V>0$. In b e c la caduta di potenziale dovuta al generatore va a sommarsi a V_o agli estremi dello strato di transizione

In assenza di tensione esterna le fluttuazioni termiche creano coppie di elettroni e buche in entrambe le zone. Consideriamo i pochi elettroni che si formano in questo modo in p: essi sentono un potenziale che varia come l'energia della banda di conduzione nella figura 3.39a e fluiscono rapidamente verso n. Viceversa in n c'è un'alta densità di elettroni, ma la frazione che fluisce attraverso la barriera di potenziale formata dal doppio strato carico è piccola ed il suo contributo alla corrente totale uguaglia esattamente in valore assoluto quello opposto, da p ad n, producendo corrente netta nulla all'equilibrio. Un analogo discorso vale per le buche.

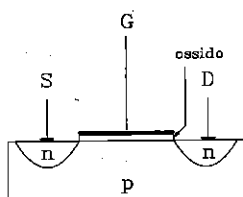
Se si applica una differenza di potenziale $V<0$, ossia con polarità positiva in n e negativa in p (*polarizzazione inversa*) il potenziale nel cristallo è modificato, ma la variazione si concentra nello strato di

transizione: le bande nelle due zone si allontanano del prodotto Ve, come mostra la figura 3.39b. Nulla cambia per il flusso elettronico *diretto* (quello da $-$ a $+$, ossia da p ad n), limitato dalla generazione termica di elettroni minoritari, mentre la frazione di elettroni maggioritari che fluiscono verso p è ridotta di un fattore $\exp(eV/k_BT)$ (si ricordi che $V < 0$). Il contributo delle buche ha un andamento analogo e la corrente totale assume la forma $I = I_o(\exp(eV/k_BT) - 1)$, che satura al valore I_o, a cui concorrono i portatori minoritari generati in entrambe le zone.

Al contrario, se $V > 0$, ossia il campo è applicato nell'altro verso (polarizzazione *diretta*) le bande si avvicinano, come in figura 3.39c, e il flusso diretto, ora dovuto ai portatori maggioritari (gli elettroni provenienti da n e le buche provenienti da p) *aumenta* del fattore $\exp(eV/k_BT)$; tenendo conto di tutti i contributi si ha di nuovo $I = I_o(\exp(eV/k_BT) - 1)$, che cresce esponenzialmente al crescere di V. Ne risulta la tipica caratteristica tensione-corrente del diodo, riportata in figura 3.40.

FIGURA 3.40
Dipendenza di I dalla tensione V applicata per un diodo a giunzione p-n. Nell'inserto la polarizzazione inversa su una scala amplificata

Il mattone principale di tutti i circuiti integrati è il transistor, che funziona come una valvola ed è alla base sia dei dispositivi analogici (come ad esempio amplificatori, oscillatori, circuiti di controreazione), sia di quelli logici (chiamati anche digitali). Nei circuiti analogici la funzione è svolta da una tensione o da una corrente che variano con continuità (come la corrente con cui l'amplificatore stereofonico alimenta i ma-

gneti degli altoparlanti). Nei circuiti logici viceversa le funzioni hanno valori discreti; l'esempio principe è dato dall'unità di controllo (CPU) e dalle memorie dei calcolatori, e tra le applicazioni dedicate di questi ultimi vi sono ormai anche tutte le *funzioni* analogiche citate prima, emulate da programmi software. L'uso del transistor nel circuito logico è semplice: il segnale che passa o non passa, controllato a sua volta da una tensione, viene interpretato come 0 o 1, vero o falso, sì o no, la variabile binaria dell'algebra booleana.

FIGURA 3.41
Schema di transistor a effetto di campo (MOSFET); S, *source*; D, *drain*, G, *gate*. Andando da S a D si incontrano una giunzione n-p ed una p-n

Il transistor fu realizzato nei Laboratori Bell e fruttò il premio Nobel (1956) ai sui ideatori, Bardeen, Shockley e Brattain. Il primo transistor era basato su due contatti a punta metallo-semiconduttore (*point contact transistor*, 1947), e già l'anno seguente, sempre ai Laboratori Bell, si produsse un prototipo di transistor bipolare, formato da una doppia giunzione p-n-p, e destinato a divenire uno dei dispositivi più utilizzati. L'esempio più semplice di transistor è quello a *effetto di campo*, ideato già prima della guerra e realizzato fra il 1952 ed il 1953. Esso è di uso ancora più frequente del bipolare; descriviamo il suo principio di funzionamento, riferendoci al cosiddetto MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*). Due zone con un medesimo drogaggio, diciamo n, distinte per nome – *source*, sorgente, l'una e *drain*, scarico, l'altra – ma con ruolo intercambiabile, vengono create ai bordi di una zona centrale di drogaggio opposto, p; su quest'ultima, sovrapposto ad uno strato isolante di ossido, viene depositato uno strato metallico, chiamato *gate*, porta (figura 3.41). Se il *gate* è mantenuto equipotenziale al materiale p (o se è polarizzato negativamente), la tensione applicata tra *source* e *drain* polarizza due giunzioni p-n opposte, di cui una inversamente, di necessità, e quindi non produce passaggio apprezzabile di corrente. Se però si applica al *gate* una tensione positiva V_g, questa respinge le buche ed attrae gli

elettroni della zona p immediatamente sottostante (effetto di campo), creando, al di sopra di un valore di soglia V_{min}, un canale n tra *source* e *drain*, di spessore proporzionale a $V_g - V_{min}$. In questo caso una corrente, controllata in intensità dalle dimensioni del canale, può fluire tra *source* e *drain*. Così il transistor funziona come una valvola pilotata dalla tensione che si applica al *gate*.

Per concludere, ricordiamo che lo sviluppo dei semiconduttori – proprietà fisiche, chimiche e dispositivi – ebbe una forte spinta durante la seconda guerra mondiale, soprattutto negli Stati Uniti d'America. Fino ad allora si erano constatati sperimentalmente diversi effetti, che però risultavano scarsamente riproducibili ed erano spesso mal compresi: l'aumento della conducibilità con la temperatura (Faraday, 1833), il raddrizzamento delle tensioni applicate (Braun, 1877), la fotoconducibilità (W. Smith, 1873), l'effetto fotovoltaico (W. G. Adams, R. F. Day, 1876), l'effetto Hall (1878). Wilson, come si è detto, aveva inquadrato chiaramente già nel 1931 i semiconduttori nello schema della teoria delle bande, ma i veri progressi vennero sulla scia della pressante esigenza di disporre di rivelatori di microonde affidabili da impiegare nei radar, che, alla fine degli anni Trenta, vennero sviluppati in vari paesi. Il passo indispensabile fu lo sviluppo di metodi per ottenere cristalli di germanio e silicio di buona qualità. Dopo la guerra, ed in particolare dopo l'invenzione del transistor, quando divennero chiare le enormi potenzialità dei dispositivi a semiconduttore, le ricerche sperimentali e teoriche in questo campo ebbero un'impennata.

3.8
Dinamica reticolare

Fino ad ora abbiamo considerato le proprietà elettroniche dei solidi e, forti della semplificazione introdotta dall'approssimazione di Born-Oppenheimer, abbiamo potuto trascurare gli effetti del moto dei nuclei sulla dinamica elettronica.

Dal punto di vista della meccanica quantistica la dinamica dei nuclei è determinata a sua volta da un'equazione di Schrödinger, che, nell'approssimazione adiabatica di Born-Oppeheimer (equazione [2.97] e par. 3.1.2) contiene un potenziale interatomico complessivo $V(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}$. Questo potenziale è dato dal termine periodico coulombiano dovuto ai nuclei stessi, V, più l'autovalore dell'energia elettronica a coordinate nucleari $\mathbf{R}$ fissate, $E_{\mathbf{R}}$. Il valore minimo di $V(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}$ si ha quando i nuclei sono nelle posizioni d'equilibrio, ossia per quei valori di $\mathbf{R}$ che corrispondono ai nodi del reticolo cristallino; a grandi distanze e nelle

vicinanze di queste posizioni il termine elettronico si comporta come un potenziale attrattivo, che compensa la repulsione coulombiana tra i nuclei nudi, mentre per valori ridotti di $\mathbf{R}$ insorge una forte repulsione tra le shell elettroniche, originata dal principio di Pauli. In definitiva le proprietà elastiche dei cristalli che ci accingiamo a discutere altro non sono che conseguenze delle proprietà elettroniche, mentre la repulsione internucleare coulombiana V gioca un ruolo secondario e la trascureremo del tutto nel seguito.

Lo spostamento quadratico medio degli atomi dalle posizioni reticolari d'equilibrio può essere misurato sperimentalmente, ad esempio con esperimenti di diffrazione; siccome lo spostamento medio è nullo, l'effetto del disordine termico si riduce ad una lieve diminuzione delle ampiezze dei picchi di Bragg, data dal cosiddetto fattore di Debye-Waller. La misura di questo fattore nei vari tipi di solido fornisce determinazioni delle ampiezze classiche di oscillazione – in accordo con modelli semiquantitativi – che sono comprese tra i tre centesimi ed il decimo del passo reticolare, in prossimità del punto di fusione.

Lontano dal punto di fusione gli spostamenti sono dunque molto piccoli ed $E_{\mathbf{R}}$ contribuisce come un potenziale *armonico*: ciascun nucleo è immerso in una buca di potenziale parabolica che coincide con lo sviluppo in serie di $E_{\mathbf{R}}$ attorno al minimo (per maggiori dettagli si rimanda ad Ashcroft, Mermin, 1976). Sottolineiamo che la derivazione delle forze di richiamo sugli atomi, ossia delle costanti elastiche del materiale, dalla struttura elettronica come funzione parametrica delle coordinate nucleari $\mathbf{R}$, è sì possibile in linea di principio, ma è ancora più complessa della determinazione delle bande elettroniche nel reticolo perfetto. Di fatto, quindi, si procede all'inverso: i coefficienti dei potenziali parabolici sono derivati dalle misure delle costanti elastiche macroscopiche o da modelli fenomenologici.

Dopo aver giustificato l'approssimazione armonica, conviene affrontare per primo il corrispondente problema classico, nel quale ciascun nucleo è soggetto ad una forza di richiamo lineare nello spostamento. Noi partiremo dal caso semplice ed istruttivo di una catena monodimensionale di atomi collegati tra di loro da molle ideali (armoniche). Gli atomi possono effettuare spostamenti *longitudinali*, ossia lungo la catena stessa, e spostamenti *trasversali*, ortogonali alla catena. Vedremo che il moto collettivo di questi atomi è dato da oscillazioni longitudinali e trasversali (i modi normali), caratterizzate da un vettor d'onda $\mathbf{q}$, che giace nella prima zona di Brillouin del reticolo reciproco (d'ora in avanti chiameremo sempre $\mathbf{q}$ il vettor d'onda delle onde elastiche, e riserveremo $\mathbf{k}$ all'analoga quantità dell'elettrone, ma i due

vettori sono immersi nello stesso spazio reciproco). Per ogni valore permesso del vettore d'onda si ha una frequenza di oscillazione propria ω (seguendo una consuetudine invalsa, d'ora in avanti chiameremo frequenza la quantità $\omega = 2\pi\nu$), che dipende dal carattere longitudinale o trasversale dell'onda, e l'equazione del moto consente di ricavare la relazione di dispersione che lega ω a $\mathbf{q}$.

La presenza di due o più atomi di massa diversa, alternati lungo la catena, produce una alterazione sostanziale nelle relazioni di dispersione, introducendo nuove soluzioni, le cosiddette *branche ottiche* della dispersione. L'estensione ad un solido reale, ossia il passaggio dalla catena al reticolo tridimensionale, non comporta, in sé, differenze qualitative, e verrà solo accennata. Anche nel solido tridimensionale il moto classico dei nuclei (o dei noccioli ionici) accoppiati armonicamente può essere descritto tramite la sovrapposizione di onde piane, ciascuna caratterizzata da una frequenza propria (modi normali), che si possono propagare in direzioni diverse.

L'energia dei modi normali non può essere trattata classicamente, se non per quanto riguarda le proprietà termodinamiche nel limite delle alte temperature. Occorre affrontare un modello quantistico se si vuol render conto delle proprietà termodinamiche del reticolo alle basse temperature e dell'interazione delle vibrazioni con fasci di particelle o di radiazione (neutroni, elettroni, fotoni). Questi due aspetti costituiscono in pratica i due metodi sperimentali con i quali si rivelano le vibrazioni reticolari. Le misure mettono in luce la natura quantizzata delle onde vibrazionali: sia i calori specifici reticolari (par. 3.9.1), sia la diffusione anelastica dei neutroni (par. 3.8.5) non sono compatibili con una visione classica.

La quantizzazione del modello armonico è facile: in analogia con il caso classico l'identificazione dei modi normali consente di trattare il moto degli N nuclei come una somma di 3 N oscillatori lineari armonici disaccoppiati. I quanti di oscillazione sono battezzati *fononi*, per assonanza coi quanti del campo elettromagnetico. L'urto anelastico dei fononi con neutroni, fotoni o elettroni inviati dall'esterno sul cristallo deve rispettare le leggi di conservazione del momento e dell'energia ed il fatto che queste grandezze siano scambiate in quantità discrete tra il cristallo ed il fascio costituisce la prova più diretta della natura quantistica delle onde vibrazionali. La descrizione di questo urto ha poi significato anche in un altro contesto: l'evento è lo stesso di quello che avviene tra un fonone ed un elettrone del materiale, ad esempio un elettrone appartenente alla banda di conduzione. Ritroviamo l'interazione tra elettroni di conduzione e fononi quando discutiamo il

trasporto di carica (par. 3.6.1) e la conduzione termica (par. 3.9.3) dei metalli.

3.8.1. Catena monoatomica classica

Il moto del pendolo, per piccoli angoli di oscillazione, e quello di un corpo massivo soggetto ad una forza armonica sono descritti dalla stessa legge, quella dell'oscillatore armonico. Inoltre N oscillatori accoppiati sono dinamicamente equivalenti ad N oscillatori indipendenti tra loro, diversi da quelli di partenza, ed ottenuti da questi con una trasformazione di coordinate e momenti. Si tratta dei modi normali a cui si faceva riferimento nel paragrafo precedente.

Studiamo questo problema considerando una catena lineare di passo a, di atomi tutti uguali tra loro, secondo il modello sviluppato nel 1912 da Born e von Kármán; vogliamo ottenerne i modi normali. Supponiamo che la forza agente sull'atomo n-esimo, di massa M, all'equilibrio in $x_n = na$, sia data da due molle armoniche di costante di Hooke C che lo legano ai primi vicini, ciascuna sensibile agli scostamenti *longitudinali* $\delta_n(t) = x_n(t) - na$ degli atomi dalle loro posizioni d'equilibrio; si possono poi considerare allo stesso modo sistemi più complessi di molle che legano l'atomo ai secondi, ai terzi vicini e così via, come è descritto ad esempio da Kittel (1971). L'equazione classica del moto è

$$\begin{aligned} M\ddot{\delta}_n &= -C\left[(\delta_n - \delta_{n+1}) + (\delta_n - \delta_{n-1})\right] \\ &= -C\left(2\delta_n - \delta_{n+1} - \delta_{n-1}\right) \end{aligned} \qquad [3.72]$$

Si può riconoscere che i modi normali di questa dinamica sono onde dal fatto che il membro destro dell'equazione [3.72] è proporzionale alla derivata seconda spaziale (il laplaciano) di $\delta(x,t)$, calcolato con incrementi finiti (*alle differenze finite*). Di conseguenza δ soddisfa l'equazione delle onde $(\partial^2\delta)/(\partial t^2) = 1/(v^2)\nabla^2\delta$ (con $v = (M/C)^{1/2}$) le cui soluzioni sono del tipo

$$\delta_q(n;t) = \delta_o e^{i(nqa-\omega t)} \qquad [3.73]$$

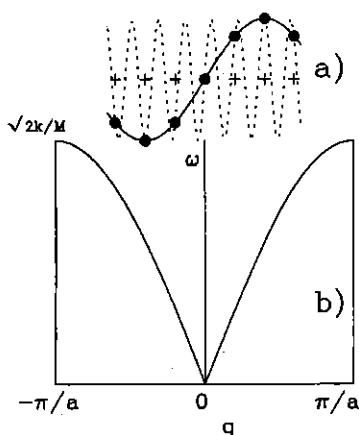
Come nel caso elettronico (cfr. par. 3.5.2) applichiamo le condizioni al contorno cicliche di Born-von Kármán [20] a una catena di N atomi;

[20] Imporre vincoli differenti al contorno produrrebbe effetti analoghi a quelli che si hanno su una corda che oscilla vuoi con estremi fissi, vuoi con estremi liberi: la condizione dell'estremo determina la componente riflessa dell'onda e quindi modifica la miscela di onde progressive e regressive che entrano nella soluzione, ma non influisce sui modi normali.

ne consegue che i "vettori" d'onda leciti sono della forma $q = m\pi/Na$, con m intero positivo, negativo o nullo. Si noti però che non ha senso considerare valori dell'intero m maggiori, in modulo, di N, come mostra la figura 3.42a: tutti i modi normali si possono descrivere entro la prima zona di Brillouin. Per sostituzione diretta nella [3.72] si verifica che le soluzioni [3.73] devono soddisfare la condizione

$$\omega^2 = \frac{C}{M}(2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) = 4\frac{C}{M}\sin^2\frac{qa}{2} \tag{3.74}$$

Questa equazione ha due radici uguali in modulo e di segno opposto, ma, imponendo che gli spostamenti atomici dalle posizioni di equilibrio, ottenuti come combinazioni lineari delle onde piane [3.73], siano quantità reali, si ricava che le due onde con valori opposti delle frequenze ω, e contemporaneamente anche di q, concorrono alla medesima soluzione. Quindi per ottenere lo spettro completo delle soluzioni basta scegliere ω positivo, così che il segno di q distingue le onde progressive, $e^{i(\omega t - qx_n)}$, da quelle regressive, $e^{i(\omega t + qx_n)}$ ($x_n = na$ è la posizione d'equilibrio dell'n-esimo atomo). In questo modo si ottengono gli N modi normali longitudinali della catena, tanti quanti gli atomi che la compongono.

FIGURA 3.42
a: Un'onda (trasversale, per semplificarne la rappresentazione) di vettor d'onda q interno alla prima zona di Brillouin. Gli spostamenti degli atomi dalle posizioni d'equilibrio (le croci) sono indistinguibili da quelli dell'onda tratteggiata, di vettor d'onda $q + 2\pi/a$. b: Relazioni di dispersione per la catena lineare monoatomica

L'andamento della dispersione è mostrato in figura 3.42b: per piccoli q (grandi lunghezze d'onda) il seno si approssima con l'angolo e si ottiene una relazione lineare, la cui pendenza coincide con la velocità v, menzionata prima. Si tratta della velocità del suono nel mezzo, quale si otterrebbe dalla teoria dell'elasticità dei mezzi continui.

L'approssimazione cessa di valere quando la lunghezza d'onda diviene confrontabile col passo reticolare: per q prossimi al bordo zona, $\bar{q} = \pi/a$, si avvertono sulle oscillazioni reticolari gli stessi effetti della periodicità del reticolo visti con gli elettroni. Esattamente a bordo zona la velocità di gruppo è nulla (dispersione con tangente orizzontale) per effetto della diffrazione di Bragg delle onde sulla struttura periodica: anche le vibrazioni reticolari, come gli elettroni, non si possono più propagare e danno luogo ad onde stazionarie di frequenza $\omega_{max} = 2\sqrt{C/M}$.

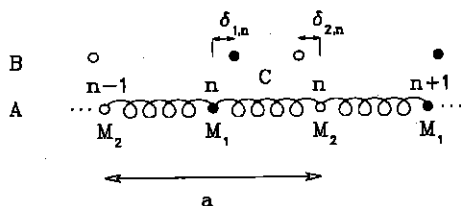
Inoltre il reticolo introduce una vera e propria dispersione, appiattendo la forma di $\omega(q)$; ciò influenza la propagazione di impulsi, ossia di forme d'onda localizzate nello spazio. Infatti la velocità di gruppo di un pacchetto d'onda, $v_g = \partial\omega/\partial q$, non è più uguale alla velocità di fase, v, e propagandosi lungo la catena il pacchetto si allarga.

In linea di principio si può ripetere l'intera trattazione svolta fin qui anche per spostamenti trasversali ed ottenere la dispersione dei corrispondenti modi normali. Una descrizione semplice di queste onde, tuttavia, si può affrontare solo in tre dimensioni perché la forza di richiamo armonica in presenza di piccoli spostamenti trasversali è dovuta, in un cristallo reale, agli atomi delle catene vicine, mentre le molle della catena stessa non si allungano, se non al second'ordine in δ.

3.8.2. Catena biatomica classica: branca acustica e branca ottica

Un calcolo analogo a quello appena visto è richiesto nel caso in cui la catena è composta da due atomi di massa diversa, M_1 ed M_2. Consideriamo un'unica costante elastica C, anche se esistono casi particolari in cui è rotta la simmetria di inversione attorno ai siti del reticolo ed occorrono due "molle" distinte per descrivere il sistema. Possiamo scrivere le equazioni del moto per gli spostamenti dei due atomi, δ_1 e δ_2, riferendoci alla figura 3.43:

$$\begin{aligned} M_1\ddot{\delta}_{1,n} &= C[-2\delta_{1,n} + \delta_{2,n} + \delta_{2,n-1}] \\ M_2\ddot{\delta}_{2,n} &= C[-2\delta_{2,n} + \delta_{1,n+1} + \delta_{1,n}] \end{aligned}$$

FIGURA 3.43
Catena lineare biatomica: gli atomi della catena A sono mostrati nelle posizioni di equilibrio, mentre gli atomi della catena B sono spostati. È indicato il passo reticolare a

Se supponiamo che le soluzioni siano ancora della forma

$$\delta_{j,q}(n;t) = \delta_j^\circ e^{i(nqa-\omega t)} \qquad (j=1,2) \tag{3.75}$$

ricaviamo per sostituzione il seguente sistema omogeneo di equazioni lineari

$$\begin{aligned} \omega^2 M_1 \delta_1^\circ &= C[2\delta_1^\circ - (1+e^{-iqa})\delta_2^\circ] \\ \omega^2 M_2 \delta_2^\circ &= C[-(1+e^{iqa})\delta_1^\circ + 2\delta_2^\circ] \end{aligned} \tag{3.76}$$

che ammette soluzioni solo se il suo determinante è nullo, ossia per

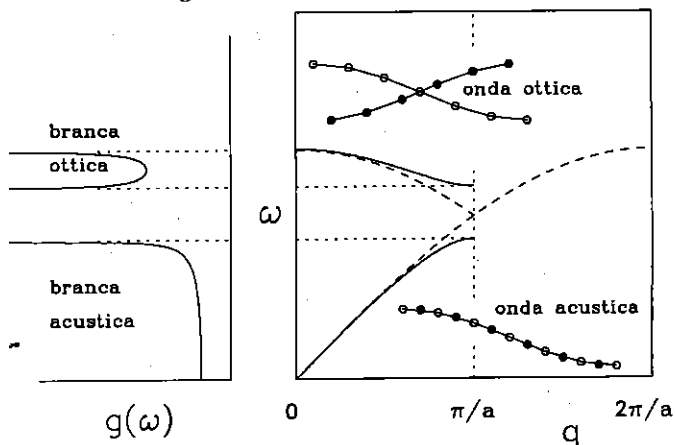
$$\omega_\pm^2 = \frac{C}{\mu}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{M_1+M_2}\sin^2\frac{qa}{2}}\right] \tag{3.77}$$

dove si è utilizzata la massa ridotta $\mu = M_1M_2/(M_1+M_2)$. Anche in questo caso delle quattro radici delle equazioni [3.77] considereremo solo le due positive.

A piccoli q una delle due funzioni tende a zero linearmente, come $\sqrt{C/2(M_1+M_2)}\,qa$, ed assomiglia alla dispersione della catena monoatomica, mentre l'altra tende ad un valore costante, come $\sqrt{2C/\mu}$. All'altro estremo, per $q=\pi/a$, se ad esempio $M_1 < M_2$, esse valgono rispettivamente $\sqrt{2C/M_2}$ e $\sqrt{2C/M_1}$.

Le due curve sono denominate branca *acustica* la prima – per via della dispersione lineare, governata dalla velocità del suono – e branca *ottica* la seconda; esse sono rappresentate in figura 3.44. Il nome della branca ottica è chiarito dall'inserto della figura: se si suppone che 1

e 2 siano ioni di carica opposta, all'oscillazione della branca superiore è associato un momento di dipolo elettrico che può interagire con la radiazione elettromagnetica.

FIGURA 3.44
Relazioni di dispersione per la catena lineare biatomica, a destra. Le curve continue nella prima zona di Brillouin del sistema biatomico sono la branca acustica e la branca ottica. Le curve tratteggiate rappresentano la stessa catena per $M_1 = M_2$, nella zona del reticolo biatomico e nella zona del reticolo monoatomico (il passo del suo reticolo diretto è $a/2$ e quindi il bordo zona si estende fino a $2\pi/a$). I due inserti mostrano esempi di onde (trasversali, per semplicità) acustiche, in basso, ed ottiche in alto. A sinistra è mostrata la densità degli stati

L'esistenza di due branche ed il loro andamento si possono ricavare anche col seguente ragionamento: se facciamo tendere M_1 ad M_2 stiamo descrivendo la catena monoatomica del paragrafo precedente in una cella raddoppiata, con parametro reticolare doppio, ossia in una prima zona di Brillouin dimezzata. La singola curva di dispersione della catena monoatomica, tratteggiata in figura 3.44, che si estendeva fino a $\pi/(a/2) = 2\pi/a$, risulta ripiegata nella zona di Brillouin della catena biatomica, che termina a π/a, anche se la branca superiore perde il suo significato fisico. Se però le due masse si differenziano di un infinitesimo la cella del reticolo reciproco è effettivamente dimezzata e a bordo zona avvengono i fenomeni di diffrazione citati nel paragrafo precedente; ci si deve quindi attendere l'apertura di un intervallo di frequenze proibite tra le due soluzioni stazionarie in seno e coseno (l'una modula la posizione di M_1, lasciando M_2 a riposo, mentre l'altra

agisce all'opposto).

La porzione sinistra della figura 3.44 mostra la densità di frequenze dei modi normali $g(\omega)$. La funzione $g(\omega)$ è spesso chiamata densità degli stati fononici; il nome fa riferimento alla quantizzazione delle oscillazioni che, non modificando le relazioni di dispersione, lascia immutata anche g. Appare evidente dalla figura che là dove la dispersione $\omega = \omega_{\mathbf{q}}$ si appiattisce, come ad esempio verso il bordo zona, $g(\omega)$ presenta un picco. La densità degli stati delle branche ottiche, che sono molto piatte, risulta quindi piuttosto elevata. La funzione $g(\epsilon)$ può essere ricavata con un calcolo che ricalca formalmente quello già discusso in tre dimensioni nel caso elettronico, e fornisce, per $\epsilon_{\mathbf{q}} = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$, la stessa espressione [3.37], a meno della degenerazione di spin.

3.8.3. Estensione al caso tridimensionale

Anche se ci si limita alle interazioni a primi vicini, gli atomi di un cristallo reale sono connessi tra di loro da più di due "molle" (ad esempio da sei in un cristallo cubico semplice, che all'equilibrio sono parallele ai tre spigoli del cubo). Dalla trattazione più completa, svolta in alcuni testi introduttivi di fisica dello stato solido (Ashcroft, Mermin, 1976; Burns, 1985), risulta però che la dinamica delle vibrazioni non è alterata in maniera essenziale da questa complicazione.

Gli N oscillatori accoppiati della catena lineare producono N modi normali longitudinali, ciascuno equivalente al moto di un oscillatore isolato; in modo del tutto analogo gli accoppiamenti tridimensionali tra $N = N_x N_y N_z$ oscillatori producono semplicemente N modi per ognuna delle tre componenti dello spostamento atomico.

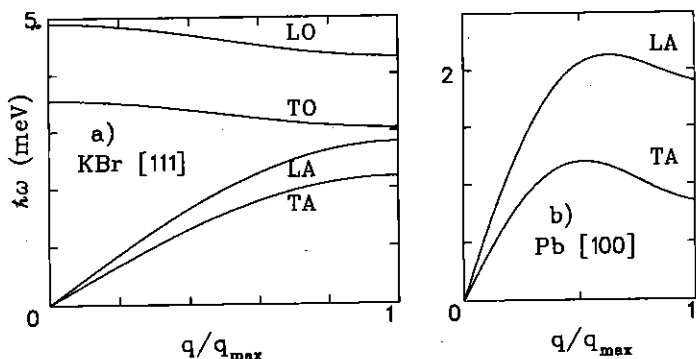
In un cristallo anisotropo la direzione dello spostamento degli atomi nei modi normali (la *polarizzazione* dell'onda) non è in generale parallela o perpendicolare alla direzione di propagazione. Tuttavia per cristalli semplici nelle direzioni di maggior simmetria le onde sono effettivamente longitudinali o trasversali, ed anche nel caso generale la polarizzazione giace solitamente in direzioni prossime a quelle longitudinale o trasversali; ciò porta a conservare questa comoda nomenclatura.

Scelta una direzione di propagazione $(\mathbf{q}/q)$, per ciascuna polarizzazione si può scrivere un'equazione simile alla [3.74], risolvendo la quale si ottiene la corrispondente dispersione. Un modo equivalente ed intuitivo di immaginare le vibrazioni nel cristallo tridimensionale è quello di riscrivere le equazioni di partenza [3.72] pensando non più ai singoli atomi della catena lineare, ma ai piani perpendicolari ad una

data direzione $\mathbf{q}/q$ del reticolo reciproco; il piano è soggetto alla forza di N^2 molle identiche ed ha massa $\mathrm{N}^2 M$, così che il fattore N^2 si semplifica nel rapporto C/M.

Possiamo quindi riassumere, senza analizzarlo nel dettaglio, il caso ancora più generale di un reticolo tridimensionale poliatomico, ossia di un reticolo di Bravais composto da N celle, ciascuna contenente una base di z atomi. Si ottengono $3Nz$ modi indipendenti, distinti in $3z$ branche, di cui tre sono sempre di tipo *acustico* ($\omega \to 0$ per $q \to 0$), mentre le restanti sono di tipo *ottico*. Le tre branche acustiche corrispondono una a modi longitudinali (LA) e due a modi trasversali (TA); analogamente le restanti sono divise in $2(z-1)$ branche ottiche trasversali (TO) e $z-1$ branche ottiche longitudinali (LO).

La figura 3.45 mostra le curve di dispersione di due cristalli cubici in due diverse direzioni. Una di esse (Pb) si discosta dalla forma monotona ricavata nei modelli monodimensionali semplici; questo è l'effetto delle interazioni non limitate ai primi vicini, a cui si è accennato nel par. 3.8.1.

FIGURA 3.45
Curve di dispersione. a: di un cristallo di alogenuro alcalino nella direzione [111]; b: del piombo nella direzione [100]

L'insieme dei modi normali di un cristallo coincide con l'insieme discreto di punti dello spazio $\mathbf{k}$ che soddisfano le condizioni al contorno, all'interno della prima zona di Brillouin. Il fatto che ciascun modo, longitudinale o trasversale, sia identificato da uno di questi vettori si comprende in modo naturale pensando ad esso come ad un'onda vibrazionale, ma può essere visto anche come una manifestazione del teorema di Bloch. Il teorema garantisce infatti che ciascuno stato sia

etichettato dal vettore **q** che ne caratterizza le proprietà di traslazione.

La densità degli stati nel cristallo tridimensionale è in genere più complessa di quella mostrata in figura 3.44. Innanzitutto essa presenta singolarità di Van Hove, analoghe a quelle discusse per la $g(\epsilon)$ elettronica, e dovute all'intersezione delle curve di dispersione col bordo di zona, dove esse si appiattiscono. Nelle tre dimensioni questo fenomeno non avviene ad un'unica energia, come per la catena monoatomica e comporta diversi picchi. Ulteriori picchi possono essere introdotti da dispersioni come quella del Pb di figura 3.45 che presentano massimi all'interno della zona; questi massimi derivano da interazioni a secondi vicini che corrispondono a distanze pari a 2a, ossia a vettori d'onda pari a $\pi/2a$.

3.8.4. Quantizzazione delle vibrazioni: il fonone

Una semplice formulazione quantistica di questo problema è già stata affrontata al par. 1.9.2, dove, data l'espressione dell'energia dell'oscillatore armonico quantistico, se ne è calcolata la funzione di partizione, e da questa si sono ricavate le altre funzioni termodinamiche.

L'oscillatore armonico riveste nei confronti delle vibrazioni reticolari il ruolo di modello quantistico semplice che la *particella in una scatola* ha nei confronti degli elettroni nei cristalli. Ne riassumiamo i risultati (*Appendice C*): a partire da una trasformazione canonica sulle coordinate e sui momenti si costruisce un operatore *numero*, $\mathcal{N}$ (così chiamato perché ha autovalori interi n); l'hamiltoniana dell'oscillatore risulta proporzionale ad esso – $\mathcal{H} = \hbar\omega(\mathcal{N} + 1/2)$, con $\omega = \sqrt{C/M}$. Gli autostati del sistema sono quindi quelli dell'operatore numero, le loro energie valgono $\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ e si interpreta questo risultato dicendo che su un determinato livello ϵ_n sono *accesi* n quanti d'eccitazione, ciascuno dei quali porta un'energia $\hbar\omega$ (il termine $\hbar\omega/2$ che compare in $\mathcal{H}$ è la cosiddetta energia di punto zero, il valore minimo per $n = 0$).

Per un singolo oscillatore si riconosce dal calcolo statistico del par. 1.9.2 che il quanto di vibrazione si comporta come un bosone: ad esempio l'energia media [1.191] è data dall'energia di punto zero, più l'energia del quanto moltiplicata per il fattore di Bose-Einsten, che riveste il significato di numero medio di occupazione, con potenziale chimico μ nullo perché il numero di fononi non si conserva (cfr. par. 1.10.2).

L'estensione di questo modello al cristallo è semplice: ai $3Nz$ modi normali degli atomi classici ($3nz$ nel caso di un volume unitario, dove

$n = N/V$) corrisponde una hamiltoniana che è la somma delle hamiltoniane di altrettanti oscillatori armonici quantistici indipendenti, ciascuno caratterizzato dall'energia $\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}$, proporzionale alla frequenza del rispettivo modo normale

$$\mathcal{H} = \hbar \sum_{s\mathbf{q}} \omega^s_{\mathbf{q}} \left(\mathcal{N}^s_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \tag{3.78}$$

dove l'indice s si riferisce alla branca della curva di dispersione. Gli autostati di questa hamiltoniana hanno autovalori dell'energia $\epsilon(\{n^s_{\mathbf{q}}\}) = \hbar \sum_{s\mathbf{q}} \omega^s_{\mathbf{q}}(n^s_{\mathbf{q}} + 1/2)$ e sono pertanto caratterizzati dai numeri $n^s_{\mathbf{q}}$ che indicano i quanti (i *fononi*) accesi per ciascun vettor d'onda $\mathbf{q}$ di ciascuna branca s.

A ciascun fonone si può attribuire un momento $\hbar\mathbf{q}$, ma con una parola di cautela: sappiamo che i fononi di "momento" $\hbar\mathbf{q}$ e $\hbar(\mathbf{q}+\mathbf{G})$ ($\mathbf{G}$ sia un qualunque vettore del reticolo reciproco) sono indistinguibili tra loro. Infatti in base alla definizione stessa di reticolo reciproco (equazione [3.6]) si ha $e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$, che implica l'uguaglianza tra gli spostamenti provocati dalle due onde reticolari di vettor d'onda $\mathbf{q}$ e $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, ossia l'equivalenza dei due fononi. Si può attribuire quindi ad ogni fonone indifferentemente "momento" $\hbar\mathbf{q}$ oppure $\hbar(\mathbf{q} + \mathbf{G})$, o meglio definire $\mathbf{q}$ come il *momento cristallino* del fonone, come si è già fatto per l'elettrone, al par. 3.5.1. Si può viceversa affermare che in ogni interazione tra fononi, o tra fononi ed altre particelle, il momento cristallino $\mathbf{k}$ viene conservato a meno di vettori del reticolo reciproco. Indichiamo in generale $\mathbf{k}_i$ i momenti cristallini di fononi e particelle prima dell'urto e $\mathbf{k}_f$ le analoghe quantità dopo l'urto; deve quindi valere

$$\sum_i \mathbf{k}_i = \sum_f \mathbf{k}_f + \mathbf{G} \tag{3.79}$$

con un qualsiasi vettore del reticolo reciproco, $\mathbf{G}$.

La quantizzazione non incide, in definitiva, sulla forma delle curve di dispersione, ma soltanto sull'interazione tra fononi ed altri sistemi quantistici: tutte le volte che si hanno scambi di energia e momento (o almeno di momento cristallino) è necessario tener conto del fatto che essi avvengono per quantità discrete. Scambi di questo tipo avvengono ad esempio nelle interazioni tra fononi ed altre particelle del cristallo stesso: elettroni di conduzione, altri fononi, o ancora altre forme di eccitazione quantizzata. Lo stesso genere di interazioni si ha quando

le particelle (elettroni, neutroni, fotoni) vengono fatte incidere sul cristallo dall'esterno, e si può in questo caso sfruttarle proprio allo scopo di misurare dispersione o densità degli stati dei fononi stessi.

La visione quantistica equivale a considerare i fononi alla stregua di particelle. Allora il calcolo statistico del par. 1.9.2 può essere riformulato pensando ad un *gas di fononi*, contenuto nel cristallo; si tratta di un gas quasi ideale, visto che le onde reticolari interagiscono molto debolmente tra di loro, solo come effetto dell'anarmonicità dei potenziali. Come si è detto si tratta di bosoni, ed in più il numero di queste particelle (il numero di fononi *accesi*) dipende dalla temperatura, il che si riflette in un potenziale chimico nullo. Sfrutteremo questa formulazione quando calcoleremo il contributo dei fononi al calore specifico dei cristalli, nel par. 3.9.1.

3.8.5. Scattering anelastico di neutroni

Progettiamo un esperimento per misurare le curve di dispersione dei fononi, sfruttando la loro natura di particelle che si possono creare e distruggere (accendere e spegnere). Se si irraggia il cristallo con altre particelle di cui si conoscono energia e momento iniziali, ϵ e $\mathbf{k}$, e si sanno rimisurare entrambe queste quantità, ϵ' e $\mathbf{k}'$, dopo ciascun urto anelastico, si possono ricavare l'energia ed il momento assorbiti o ceduti al cristallo, ossia i fononi spenti o accesi. Nell'interazione normalmente se ne crea o distrugge uno solo per volta [21], e quindi si misura proprio $\hbar\omega^s_{\mathbf{q}} = \epsilon - \epsilon'$ per ogni $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, ossia si traccia punto per punto la curva di dispersione.

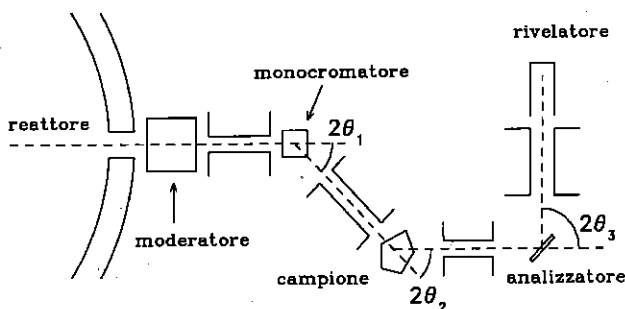
Per ottenere una buona risoluzione in energia occorrono particelle di energie paragonabili a quelle fononiche, ossia di qualche decina di meV ($\omega \sim 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$, $T \sim 100$ K); inoltre per esplorare l'intera prima zona di Brillouin sono necessarie lunghezza d'onda di qualche Å ($k \sim 1$ Å^{-1}). Per questo motivo sono ideali i neutroni: come abbiamo visto nel par. 3.4 quelli di vettor d'onda confrontabile con le dimensioni della prima zona di Brillouin hanno proprio energie dell'ordine di $k_B T$ a temperatura ambiente. Quindi un neutrone, prodotto da un reattore nucleare e termalizzato, ad esempio, dal passaggio attraverso un *moderatore* di metano a 300 K, può provocare l'accensione di un fonone di un momento compreso tra zero e π/a, subendo con ciò una variazione cospicua sia della sua energia, sia del suo momento (in mo-

[21] Processi che coinvolgono più fononi sono, progressivamente, ordini di grandezza meno probabili.

dulo *e verso*). Viceversa i fotoni di energia $\sim$ 10 meV (infrarossi) hanno $k = \epsilon/\hbar c \sim 10^{-5}$ Å^{-1}, praticamente nullo rispetto ai valori di bordo zona, e con la loro diffusione anelastica si possono esplorare solo le branche ottiche in un piccolissimo intervallo attorno a $q = 0$; d'altro canto i raggi X, di lunghezza d'onda appropriata, hanno energie troppo elevate (keV) per poter risolvere le piccole variazioni dovute ai fononi.

Per eseguire l'esperimento neutronico occorre un campione monocristallino ed il cosiddetto spettrometro a tre assi, mostrato schematicamente in figura 3.46.

I neutroni che escono dal moderatore hanno energia *media* prefissata, ma sono tutt'altro che monoenergetici. Ne viene quindi selezionata una frazione attraverso un monocromatore – si tratta spesso di un buon cristallo, orientato in modo da diffrangere il solo vettor d'onda $\mathbf{k}$ nella direzione del primo asse, grazie alla legge di Bragg, ma può essere anche un selettore meccanico di velocità (*chopper*) affine a quelli dei fasci atomici (par. 1.4.2). Energia e momento iniziali sono quindi noti. Il neutrone di momento $\mathbf{k}'$, diffuso dal campione, viene fatto incidere su di un terzo monocristallo, che funge da analizzatore: di nuovo la legge di Bragg e la direzione del terzo asse – tra analizzatore e rivelatore – permettono di ricavare energia e momento finali.

FIGURA 3.46
Schema di uno spettrometro a tre assi

Solo una piccola frazione dei neutroni incidenti segue questo cammino lungo i tre assi. Innanzitutto la maggior parte dei neutroni viene trasmessa attraverso ogni cristallo. Si devono utilizzare monocristalli di spessore relativamente piccolo perché la descrizione che abbiamo dato è valida solo se ciascun neutrone osservato compie un solo urto per cristallo; affinché la probabilità di un secondo urto sia trascurabile deve

essere piccola quella del singolo urto. In secondo luogo la diffusione è principalmente elastica e la probabilità di una diffusione anelastica è una piccolissima frazione della prima. Da ultimo, nell'evento anelastico devono essere conservate contemporaneamente energia e momento, il che è cinematicamente impossibile nella maggior parte delle geometrie: solo in poche orientazioni relative del campione e dei tre assi si contano neutroni diffusi e questi picchi radi vanno trovati e seguiti al variare di $\mathbf{q}$ ed ω con strategie *ad hoc*.

L'esperimento, piuttosto lungo e complesso, anche se concettualmente semplice, si può eseguire anche con spettrometri in *tempo di volo*, su sorgenti di neutroni pulsate. I neutroni sono prodotti in questo caso bombardando un bersaglio con protoni accelerati, che arrivano in intensi fiotti concentrati nel tempo. Allora le energie possono essere misurate contemporaneamente per tutti i neutroni in base ai tempi d'arrivo delle particelle sui rivelatori, dato che l'origine dei tempi è nota e comune a tutte.

3.9
Proprietà termiche dei cristalli

Fra le proprietà termiche più significative dei solidi ricordiamo il calore specifico, che è una proprietà di equilibrio, e la conducibilità termica, che riguarda il trasporto. Nei prossimi paragrafi affronteremo i diversi contributi al calore specifico di un materiale allo stato solido e le cause che determinano se esso sia un buono o un cattivo conduttore di calore. Come si è detto al par. 1.6.4 i solidi hanno (quasi) tutti lo stesso calore specifico molare, uguale a $3R$, a temperatura ambiente (legge di Dulong e Petit). Viceversa sappiamo per esperienza diretta che c'è grande variabilità nelle conducibilità termiche e mentre, ad esempio, il rame e l'alluminio sono ottimi conduttori – pensiamo alle pentole da cucina – l'acciaio è uno scarso conduttore. In genere a temperatura ambiente buoni conduttori elettrici significa buoni conduttori di calore, e, viceversa, gli isolanti elettrici sono anche isolanti termici.

Le basse temperature escono dal dominio dell'esperienza di tutti i giorni. Già a cavallo del secolo era risultato chiaro che il calore specifico di molte sostanze è ridotto rispetto al valore classico e, grazie alle esperienze alle basse temperature di James Dewar (1842-1923), si riconobbe che questa riduzione è caratteristica di tutti i solidi: per alcuni si rivela già a temperatura ambiente, mentre per altri interviene più al freddo. Il terzo principio della termodinamica impone che i calori specifici vadano a zero per $T \to 0$ K e ai giorni nostri l'impiego di criostati ad elio (che scendono normalmente fino a qualche grado Kelvin)

conferma che il raffreddamento di un corpo solido diventa molto più rapido alle basse temperature – il che è attribuibile almeno in parte alla riduzione delle capacità termiche. Gli stessi esperimenti criogenici mostrano che la conducibilità termica dei materiali puri in genere aumenta al diminuire di T, presenta un massimo, e poi cala bruscamente verso lo zero assoluto. Essa continua ad essere grandemente variabile da materiale a materiale, e mostra sorprendenti inversioni: in certi intervalli di temperatura alcuni isolanti (ad esempio l'Al_2O_3 cristallino, o zaffiro) sono migliori conduttori dei migliori metalli.

Come vedremo le proprietà dei diversi materiali si interpretano distinguendo innanzitutto i contributi del reticolo (i fononi) e, per i metalli, quelli elettronici. Ci sono poi altri contributi all'energia di un cristallo (ad esempio quelli magnetici, che vedremo più oltre) ovvero altre eccitazioni: a ciascuna di esse corrisponde un contributo al calore specifico e la loro dinamica influisce sulla conduzione di calore. Ma fononi ed elettroni danno il contributo dominante.

Nei prossimi paragrafi affronteremo dapprima i calori specifici e poi le conducibilità termiche, κ, di entrambi questi componenti principali. Gli elettroni liberi contribuiscono molto efficacemente alla conduzione – sperimentalmente la legge di Wiedemann-Franz, $\kappa \propto \sigma T$, stabilisce un nesso stretto tra conduzione termica ed elettrica nei metalli – mentre contribuiscono poco al calore specifico, dominato dal termine fononico.

La giustificazione di quest'ultimo fatto risulterà dai calcoli dei prossimi paragrafi, ma vogliamo anticiparne l'essenza. I fononi, come si è visto al par. 3.8.4, costituiscono un *gas quantistico di bosoni*; ad alte temperature vale il limite classico, l'energia è equipartita tra tutti i loro gradi di libertà e vale la legge di Dulong e Petit, mentre alle basse temperature la diminuzione del calore specifico, che nei dettagli dipende dalla forma delle curve di dispersione, è il fenomeno descritto dalle proprietà dell'oscillatore armonico quantistico del par. 1.9.2. Viceversa gli elettroni sono in prima approssimazione un *gas quantistico di fermioni*, caratterizzato da un'energia di Fermi grande (per densità elettroniche elevate come quelle dei metalli), del quale l'agitazione termica può eccitare solo una frazione $k_B T/\epsilon_F$, relativamente piccola anche a temperatura ambiente.

3.9.1. Calori specifici fononici

Il problema dei calori specifici ha avuto storicamente grande importanza dapprima come elemento di prova della validità della meccanica

statistica classica, e in seguito come indice dei suoi limiti e della necessità di introdurre i concetti quantistici nella dinamica del reticolo e degli elettroni. Misure di calore specifico in funzione della temperatura (DSC, per *Differential Scanning Calorimetry*) sono tuttora utilizzate per caratterizzare il comportamento termodinamico di un materiale, ad esempio le transizioni di fase, anche se altre tecniche sperimentali moderne (cfr. ad esempio il par. 3.8.5) consentono analisi più dettagliate delle proprietà dei solidi che non la determinazione di un singolo valor medio macroscopico.

Calcoliamo il calore specifico delle vibrazioni reticolari, contraddistinte dalle relazioni di dispersione $\omega^s_{\mathbf{q}}$ che legano la frequenza ω al vettor d'onda $\mathbf{q}$ per le diverse branche s. Si può procedere nel calcolo pensando agli oscillatori armonici disaccoppiati che corrispondono ai modi normali classici del solido, con livelli energetici $\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}(n+1/2)$, e calcolarne la funzione di partizione, secondo la logica utilizzata al par. 1.9.2 per il singolo oscillatore e al par. 1.10.6 per il gas di fotoni in una cavità. Una visione alternativa consiste nello sfruttare l'equivalenza, discussa al par. 3.8.4, tra la descrizione degli oscillatori armonici e quella di un gas di particelle indipendenti, i fononi, di energia $\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}$. Come si è visto ai fononi si applica la statistica di Bose-Einstein con potenziale chimico nullo, in quanto il loro numero non è definito.

Seguendo questo secondo approccio l'energia media dei fononi è data semplicemente dalle somme su tutti i $\mathbf{q}$ e su tutte le branche, s, delle energie $\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}$ pesate dal numero medio di fononi $\overline{n^s_{\mathbf{q}}}$, dato dalla distribuzione di Bose

$$U \equiv \overline{E} = \sum_{s\mathbf{q}} \overline{n^s_{\mathbf{q}}}\,\hbar\omega^s_{\mathbf{q}} = \sum_{s\mathbf{q}} \frac{\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}/k_BT}-1} \qquad [3.80]$$

ed il calore specifico molare si ottiene direttamente derivando U (valutata per una mole) rispetto alla temperatura. Conviene passare dalle somme su $\mathbf{q}$ all'integrale sull'energia $\epsilon = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$; a questo scopo occorre la densità degli stati fononici, $g(\epsilon)$, che, come si è discusso al par. 3.8.2, corrisponde alla densità classica delle frequenze dei modi normali, $g(\omega)$. L'integrale è limitato alla massima frequenza fononica, $\epsilon_M = \hbar\omega_M$ e la sua derivata vale

$$\begin{aligned} c_V &= \int_0^{\epsilon_M} g(\epsilon)\frac{\partial}{\partial T}\frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_BT}-1}d\epsilon \\ &= \frac{1}{k_BT^2}\int_0^{\epsilon_M} g(\epsilon)\frac{\epsilon^2 e^{\epsilon/k_BT}}{(e^{\epsilon/k_BT}-1)^2}d\epsilon \end{aligned} \qquad [3.81]$$

Il calcolo è molto complicato nel caso generale per i contributi delle diverse branche alla densità degli stati. Abbiamo mostrato l'andamento di $g(\epsilon)$ in fig. 3.44 per la catena lineare biatomica, ma per i solidi reali la funzione è assai più complessa e presenta numerosi picchi, associati alle singolarità di Van Hove di cui si è discusso al par. 3.8.3. Essa si può calcolare da una conoscenza dettagliata di ciascuna dispersione (dall'equazione [3.37], per un volume unitario si ha un contributo $g^s(\epsilon) = 1/8\pi^3 \int dS(\epsilon)/\left|\nabla_{\mathbf{q}}\hbar\omega^s_{\mathbf{q}}\right|$ da ogni branca), ma si tratta di un conto assai complesso; si può viceversa misurare $g(\epsilon)$ con una variante dell'esperimento di diffusione neutronica descritto nel par. 3.8.5, effettuato su di un campione policristallino. D'altra parte il conto si semplifica grandemente nei due limiti di bassa ed alta temperatura, come ora vedremo.

Per $k_BT \ll \epsilon_M$ sono popolati solo i livelli fononici di minor energia, che giacciono sulle tre *branche acustiche.* Come mostra la figura 3.44 i tratti popolati di queste branche sono caratterizzati da una dispersione rettilinea $\omega = vq$ (v è la velocità del suono), e quindi da una densità degli stati $g(\epsilon) = 3\epsilon^2/2\pi^2\hbar^2v^3$. Si può quindi:
a) approssimare le dispersioni con la retta $\omega = vq$ e utilizzare la relativa densità [22];
b) considerare $\epsilon_M \to \infty$, dato che i contributi ad alta energia sono resi trascurabili dalla distribuzione di Bose, $\sim \exp(-\epsilon/k_BT)$.

Con il cambio di variabile $x = \epsilon/k_BT$ l'integrale della [3.81] diventa una costante indipendente da T e si può scrivere

$$[3.82] \quad c_V \approx \frac{3k_B^4}{2\pi^2\hbar^3v^3}\left[\int_0^\infty dx \frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\right]T^3 \qquad \left(T \ll \frac{\epsilon_M}{k_B}\right)$$

Viceversa per $k_BT \gg \epsilon_M$ (e quindi $k_BT \gg \epsilon$) la funzione di Bose si può approssimare a k_BT/ϵ ed il secondo membro della [3.81] diventa direttamente

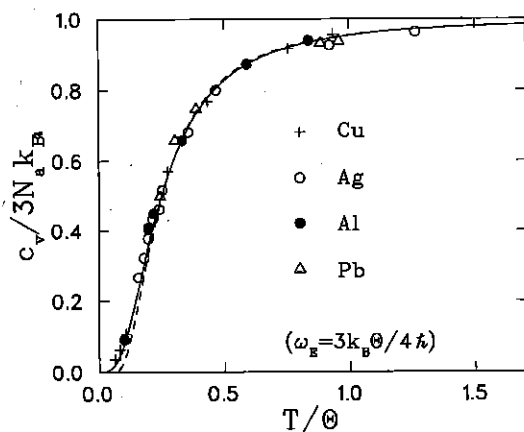
$$[3.83] \qquad c_V \approx k_B \int_0^{\epsilon_M} g(\epsilon)d\epsilon = 3nzk_B \qquad \left(T \gg \frac{\epsilon_M}{k_B}\right)$$

dove si è sfruttato il fatto che l'integrale della densità degli stati su tutte le energie è pari al numero totale di stati nel volume unitario (calore specifico per unità di volume). Quest'ultimo limite (alte temperature) è in accordo con la legge di Dulong e Petit. Il limite per $T \to 0$ della espressione [3.82], appropriata per le basse temperature

[22] Questo vale per un cristallo cubico; in generale $v = \overline{v_s}$ e g è proporzionale alla media di v_s^{-3} sulle tre branche acustiche.

predice correttamente che il calore specifico si annulli come T^3. Questo è proprio il comportamento osservato sperimentalmente negli isolanti; nei metalli, come vedremo nel paragrafo successivo, l'andamento alle basse temperature è dominato dal contributo elettronico che dipende linearmente da T (e che quindi introduce anche piccole deviazioni dalla legge di Dulong e Petit).

Il calcolo esatto è estremamente complicato per temperature intermedie, laddove invece una interpolazione ottima è fornita dal modello di Debye. Petrus J. W. Debye (1884-1966) lo sviluppò nel 1912 e giustificò il fatto notevole che, se si riscalano le temperature dividendole per un valore caratteristico del materiale, la temperatura di Debye, Θ, le curve del calore specifico molare $C_V^m(T/\Theta)$ per diversi materiali vengono a coincidere, come si mostra in figura 3.47.

FIGURA 3.47
Andamento dei calori specifici molari a volume costante in funzione della temperatura ridotta T/Θ, per diversi materiali. La curva continua rappresenta il modello di Debye, quella tratteggiata il modello di Einstein

Il modello di Debye considera il solido come un mezzo continuo non dispersivo, nel quale le onde elastiche si propagano con velocità v; di conseguenza la densità degli stati per unità di volume è pari a $3\epsilon^2/2\pi^2\hbar^2v^3$, come nell'approssimazione di basse temperature vista sopra. Per compensare questa forzatura, non adeguata alle temperature intermedie e alte, Debye impone – per mezzo di un taglio sulle frequenze, $g_D(\omega) = 0$ per $\omega > \omega_D$ – che il numero degli stati sia quello previsto. La frequenza di taglio si ricava quindi dalla condizione

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \frac{3}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2 d\omega = \frac{3}{6\pi^2 v^3}\omega_D^3 = 3nz$$

Il valore di $\omega_D = (6\pi^2 zn)^{1/3} v$ (che corrisponde ad una temperatura $\Theta' \equiv \hbar\omega_D/k_B$) permette poi di calcolare

$$c_V = \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T}-1)^2} = \quad [3.84]$$

$$= 9nzk_B(\frac{T}{\Theta'})^3 \int_0^{\Theta'/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}$$

dove, all'ultimo passaggio, si è sfruttato il cambio di variabile già visto, $x = \hbar\omega/k_B T$, e quindi l'estremo d'integrazione vale $x_D = \Theta'/T$. È facile controllare che le approssimazioni di alta e bassa temperatura dell'espressione [3.84] sono le stesse del modello esatto. L'identificazione tra la temperatura Θ, utilizzata per riscalare i dati sperimentali, e la Θ', introdotta con la normalizzazione di g, è ovvia. L'integrale si può calcolare numericamente per ogni valore della temperatura ridotta e la bontà dell'interpolazione è evidente dalla figura 3.47.

In effetti buona parte del comportamento dei calori specifici è riprodotta correttamente da un modello ancora più semplice, quello introdotto da Einstein già nel 1907, coincidente di fatto con l'esempio svolto nel par. 1.9.2. Lo reinterpretiamo nei termini del solido ammettendo che i suoi $3nz$ oscillatori possano vibrare tutti ad un'unica frequenza finita ω_E, uguale al singolo modo vibrazionale considerato in quell'esempio. Le dispersioni piatte dei fononi ottici approssimano la condizione ipotizzata da Einstein, e, in effetti, partendo dalla sua interpretazione della dipendenza dei calori specifici dalla temperatura, Einstein fu in grado di giustificare la riflessione della radiazione infrarossa dovuta ai fononi ottici. Ricordiamo che il contributo di quest'unica frequenza, un unico livello fononico sul quale possono essere accesi con la temperatura un numero crescente di quanti, è

$$c_V = 3nzk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T}-1)^2} \quad [3.85]$$

Per basse temperature, cioè per valori grandi dell'argomento $x_E = \hbar\omega_E/k_B T$, c_V si annulla esponenzialmente, mentre per alte temperature, ossia x_E piccoli, c_V tende al limite classico, $3nzk_B$. L'andamento

complessivo, mostrato in figura 3.47, è esatto ad alte T, grossolanamente (ma non quantitativamente) soddisfacente a T intermedie, ed in completo disaccordo con i dati sperimentali alle basse temperature.

Come mai un modello ipersemplificato come quello di Einstein riproduce a grandi linee il comportamento reale? Esso limita le vibrazioni del solido a un'unica frequenza senza dispersione. In tutti i cristalli le branche ottiche hanno un andamento quasi piatto in $\mathbf{q}$: a temperature elevate queste eccitazioni diventano accessibili e comportano una quantità finita d'energia per ogni quanto acceso o spento. Questo è quello che predice la classica legge di equipartizione dell'energia e per avvicinarsi al valore sperimentale [23] è sufficiente un esatto conteggio dei modi, tre per nucleo massivo, contenuti nel fattore $3nz$ di Einstein.

L'altro limite, $T \to 0$, è dove la distribuzione quantistica si differenzia da quella classica: il calore specifico va a zero, in accordo con il terzo principio della termodinamica. L'aspetto qualitativo è riprodotto dal modello di Einstein, ma l'assenza di dispersione non è realistica ed infatti dà un annullamento esponenziale invece che una legge a potenza.

Anche il modello di Debye riproduce i dati sperimentali ad alta temperatura, e ciò è frutto semplicemente della normalizzazione esatta introdotta *ad hoc*. In più esso rimane del tutto adeguato anche alle basse temperature, dove al tendere a zero dell'energia termica, il calore specifico risente di come cala il costo energetico medio di un quanto. Infatti in queste condizioni possiamo considerare eccitati solo i quanti con $\hbar\omega < k_B T$, per i quali l'energia media è circa $k_B T$; a causa delle dispersioni lineari in q gli stati che soddisfano questa condizione occupano un volume nello spazio $\mathbf{q}$ proporzionale a $q^3 = (k_B T/v)^3$. Da ciò segue che l'energia totale vale $U \propto T^4$ e il calore specifico vale $c_V \propto T^3$, in accordo coi dati sperimentali.

3.9.2. Calori specifici elettronici

Classicamente ogni grado di libertà di un sistema contribuisce all'energia media (l'energia interna della termodinamica) e quindi al calore specifico. C'è quindi da attendersi un termine di origine elettronica. Abbiamo già notato però che il contributo di bande elettroniche piene, separate da un intervallo $\Delta\epsilon$ dell'ordine dell'elettronvolt dai livelli vuoti, è trascurabile, in virtù della debolissima dipendenza dalla tem-

[23] Nei cristalli reali l'anarmonicità del potenziale (cfr. par. 3.9.4), che stiamo trascurando, determina un contributo positivo, lineare in T, che porta ad una piccola deviazione dalla legge di Dulong e Petit (cfr. par. 1.6.5).

TABELLA 3.4
Valori sperimentali di γ (in mJ mol^{-1} K^{-2}) per alcuni metalli, da W. H. Lien, e N. E. Phillips, Phys. Rev. **A133** (1964) 1370, confrontati con γ_l, il valore ottenuto dal modello dell'elettrone libero

	Li	Na	Cu	Al	Fe	γ-Mn
γ	1,63	1,38	0,695	1,35	4,98	9,20
γ_l	0,76	1,13	0,5	0,90	0,63	0,65

peratura di U (il numero di stati eccitati è smorzato da una probabilità di occupazione proporzionale a $\exp(\Delta\epsilon/2k_\mathrm{B}T)$). Perciò non ci attendiamo termini aggiuntivi apprezzabili al calore specifico fononico in isolanti e semiconduttori.

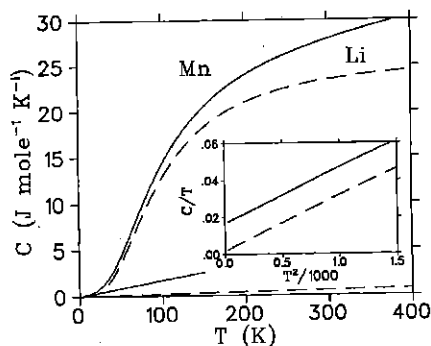
La banda di conduzione di un metallo merita un discorso a parte. Classicamente ci sarebbe una cospicua densità di gradi di libertà disponibili, che possono essere eccitati con la temperatura: il conto classico dà $c_V = 3nk_B/2$. D'altra parte il principio di esclusione – la natura fermionica degli elettroni – rende eccitabile solo una crosta di spessore k_BT attorno alla superficie di Fermi, ed il conseguente contributo al calore specifico è molto più piccolo di quello reticolare.

Questa descrizione qualitativa è confermata dal calcolo che abbiamo già sviluppato al par. 1.10.4, nel quale $\overline{E}$ è valutata come integrale del prodotto tra l'energia ϵ e la densità degli stati occupati, $g(\epsilon)f(\epsilon)$, ed il calore specifico ne è la derivata rispetto alla temperatura, $c_V = d\overline{E}/dT$. L'unica funzione che dipende dalla temperatura è la distribuzione di Fermi-Dirac, f. Siccome la sua derivata $\partial f/\partial T$, in condizioni di forte degenerazione, presenta un picco stretto al livello di Fermi, che nell'integrale approssima una delta di Dirac, il risultato è proporzionale alla densità degli stati elettronici al livello di Fermi, $g(\epsilon_F)$. Dall'equazione [1.237], ricordando che per l'elettrone libero, in particolare, vale la [3.38], $g(\epsilon_F) = 3n/2k_BT_F$, si ottiene

$$c_V^e = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \tag{3.86}$$

Riassumendo, per un metallo a basse temperature il calore specifico è dato da due contributi, quello elettronico e quello reticolare, ed ha l'andamento $c_V = c_V^e + c_V^{ret} \approx \gamma T + AT^3$. Dai dati sperimentali si ricava la costante γ, relativa al contributo elettronico, ad esempio rappresentando c_V/T in funzione di T^2 e ricavandone l'intercetta a $T = 0$ (inserto di fig. 3.48). La tabella 3.4 mostra i valori sperimentali

di γ per alcuni metalli, assieme al valore dell'elettrone libero, $\gamma_l = \pi^2 n k_B / 2T_F$. Per i metalli semplici il valore di γ/γ_l di poco maggiore dell'unità può essere attribuito ad una *massa efficace termica* $m^* > m$, che, a sua volta, riflette l'interazione tra elettroni e fononi; essa non è dovuta al potenziale periodico, trascurabile per questi metalli, ma prevalentemente ad una distorsione locale del reticolo che accompagna l'elettrone nel suo moto. Viceversa per i metalli degli elementi di transizione (Fe, Mn ecc.) le bande d sono di legame forte (cfr. par. 3.5.3), quindi sono strette, ed in più contengono un numero elevato di elettroni (fino a dieci). Questo conduce a valori di $g(\epsilon_F)$ assai superiori a quelli dell'elettrone libero ed è in parte responsabile del grande valore del rapporto γ/γ_l. La figura 3.48 mostra un confronto tra i calori specifici di un metallo semplice, il litio, e di un metallo di transizione, il manganese.

FIGURA 3.48
Confronto tra i calori specifici molari di litio (tratteggiato) e manganese (continuo); le due rette nel grafico principale rappresentano i contributi elettronici. Il valore elevato di $g(\epsilon_F)$ del manganese, che rende il suo calore specifico elettronico consistente, è messo direttamente in luce nell'inserto dal valore di C/T per $T^2 = 0$, che è pari a γ

3.9.3. Conducibilità termica elettronica: numero di Lorenz

L'altra proprietà termica fondamentale dei solidi è la loro conducibilità termica, definita come la costante di proporzionalità tra la densità del flusso di calore ed il gradiente di temperatura che lo sostiene (legge di Fourier). Come si è detto a temperatura ambiente i metalli hanno una conducibilità di gran lunga superiore a quella degli altri materiali

TABELLA 3.5
Misura sperimentale del numero di Lorenz per alcuni metalli a temperatura ambiente ed a 100 C (in 10^{-8} WΩK^{-2})

		Li	Na	Cu	Be	Al	Fe	Pb
$\kappa/\sigma T$	273 K	2,22	2,12	2,20	2,36	2,14	2,61	2,64
	373 K	2,43	-	2,29	2,42	2,19	2,88	2,53

Fonte: Ashcroft, Mermin, 1976.

e si può quindi supporre che il contributo elettronico sia quello dominante. A questo proposito la prova sperimentale esisteva già prima della scoperta dell'elettrone stesso: la legge di Wiedemann e Franz, formulata nel 1853 sulla scorta di dati sperimentalmente, stabilisce che il rapporto tra conducibilità termica, κ, ed elettrica, σ, nei metalli è indipendente dal materiale; L. V. Lorenz – da non confondere con il più famoso Heidrich Antoon Lorentz – osservò (1881) che il medesimo rapporto varia linearmente con la temperatura

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \qquad [3.87]$$

Il coefficiente L, naturalmente anch'esso indipendente dal materiale, è chiamato numero di Lorenz. La tabella 3.5 mostra la determinazione sperimentale di questo numero per due temperature. Come si vede la legge è seguita in buona approssimazione. Il legame che essa stabilisce tra gli elettroni, ai quali è dovuta σ, ed il trasporto di calore è diretto ed intuitivo. Cerchiamo ora di giustificarla.

Come abbiamo già visto nel par. 3.6.1, per avere trasporto occorre in ogni caso non essere in equilibrio termodinamico. Le usuali grandezze termodinamiche vengono riferite a parti del sistema grandi a sufficienza da poter essere descritte statisticamente, ma abbastanza piccole per poterle considerare in equilibrio. Ciò equivale a definire una temperatura che varia nello spazio, il che consente una trattazione rigorosa delle proprietà di trasporto. Noi ci accontenteremo di nuovo di un modello cinetico semplificato ed isotropo, analogo al modello di Drude utilizzato per giustificare la legge di Ohm.

Immaginiamo un gradiente di temperatura lungo x, mantenuto dall'esterno in un volume unitario. Gli n elettroni per unità di volume saranno termalizzati da urti (a questo stadio non occorre specificarne la natura), caratterizzati da una frequenza τ^{-1} e da un libero cammino medio, $l = v^x_{rqm}\tau$, dove $v^x_{rqm} \equiv \sqrt{\overline{v_x^2}}$ è la radice della loro velocità

quadratica media nella direzione del gradiente. In media questa stessa velocità li sposta con moto uniforme verso la regione dove avverrà il nuovo urto, caratterizzata da una diversa densità media di energia, $u(T(x)) = n\overline{\epsilon(x)}$. La densità del flusso di calore che essi trasportano, j_Q, è data dal prodotto della quantità di calore trasportato, du per la loro velocità, v_{rqm}; la quantità di calore du si calcola assumendo che in un urto gli elettroni cedono tutta l'energia in eccesso accumulata durante il libero cammino l, $du(x) = -l\partial\overline{\mu}/\partial x = -l(\partial u/\partial T)(\partial T/\partial x)$. Allora

$$j_Q(x) = v^x_{rqm} du(x) = -v^x_{rqm} l \frac{\partial u}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = -\overline{v_x^2}\tau c_V^e \frac{\partial T}{\partial x} \qquad [3.88]$$

Se si passa ora al caso tridimensionale, supponendo una distribuzione isotropa delle velocità (il gradiente di temperatura non la modifica apprezzabilmente), si ha $\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ e quindi $\overline{v_x^2} = \overline{v^2}/3$. Di conseguenza risulta che

$$\kappa = \frac{1}{3}\overline{v^2}\tau c_V^e \qquad [3.89]$$

In questo conto si trascura la dipendenza di v_{rqm} da T, ossia non si considerano i campi elettrici prodotti dal gradiente di temperatura, che viceversa esistono (si tratta dell'effetto termoelettrico); d'altra parte essi sono molto piccoli – il loro contributo è di ordine $(k_BT/\epsilon_F)^2$.

Tutti gli aspetti del modello connessi con il non equilibrio sono riassunti nel tempo di rilassamento τ, lo stesso che abbiamo introdotto nel par. 3.6.1 nel ricavare la conducibilità elettrica [3.63], $\sigma = ne^2\tau/m$. In prima approssimazione, quindi, il rapporto κ/σ è indipendente dai meccanismi complessi di termalizzazione e perdita di correlazione dovuti agli urti, e, se identifichiamo direttamente la velocità quadratica media con il quadrato della velocità di Fermi, con l'uso della equazione [3.86] otteniamo

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{mv_F}{3ne^2}c_V^e = \frac{2\epsilon_F}{3ne^2}\frac{\pi^2 k_B n}{2}\frac{T}{T_F} = \frac{1}{3}\left(\frac{\pi k_B}{e}\right)^2 T \qquad [3.90]$$

Il numero di Lorenz così determinato vale $\pi^2k_B^2/3e^2$ =2,45 10^{-8} WΩK^{-2}, in buon accordo con i valori di tabella 3.5.

Nel discutere il numero di Lorenz abbiamo estratto l'essenza comune ai due processi di rilassamento, elettrico e termico, eliminando i dettagli dei fenomeni di urto tramite un rapporto dal quale scompare τ. Non è detto però che gli urti contribuiscano *esattamente* nello stesso modo ai due processi.

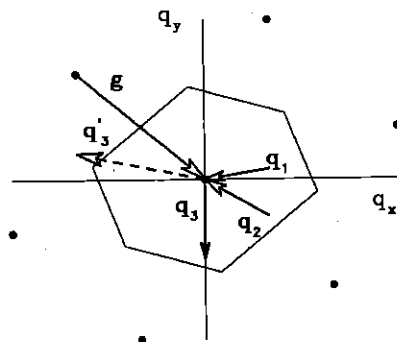
Discutiamo brevemente il contributo elettronico a $\kappa(T)$, che sperimentalmente (consideriamo ad esempio il rame) risulta costante (e domina) fin verso i 100 K, in accordo con la legge di Wiedemann-Franz (equazione [3.87]). Tuttavia, sotto i 100 K, la conducibilità elettrica, raffreddando, continua a crescere linearmente finché solitamente satura a causa delle impurezze, mentre quella termica aumenta, mostra un massimo e quindi una decrescita alle temperature più basse. Questo comporta forti deviazioni dalla [3.87] e implica che, nello stesso intervallo di temperatura, l'efficacia degli urti non sia più la stessa per i fenomeni di trasporto elettrico e termico, ovvero che i tempi di rilassamento elettrico e termico si differenzino. Il loro rapporto, τ_t/τ_{el}, diminuisce con la temperatura e così pure $\kappa_{el}(T)$. Ovviamente ciò *non* implica una diversa *frequenza* di urto tra i due fenomeni, bensì che gli *stessi* urti (in particolare quelli anelastici, con accensione di fononi) degradano differentemente il flusso di carica e quello di calore.

3.9.4. Conducibilità termica fononica

Pure il reticolo contribuisce al trasporto di calore, anche se meno efficacemente degli elettroni alle alte e alle bassissime temperature (a temperature intermedie entrambi i contributi hanno un massimo e non è detto che gli elettroni prevalgano). I concetti fin qui introdotti non bastano a giustificare questo fenomeno, ma un modello soddisfacente diventerebbe alquanto complesso. Ci limiteremo quindi a mettere in luce gli ingredienti principali del fenomeno.

1. Un cristallo perfetto ed armonico – il cui reticolo è tenuto insieme da forze lineari negli spostamenti – avrebbe addirittura conducibilità termica *infinita.* Questa proprietà darebbe luogo a fatti apparentemente paradossali: se una zona del cristallo venisse scaldata localmente essa avrebbe numeri medi di fononi $\bar{n}_{\mathbf{q}}(T)$ più elevati delle zone vicine. I fononi in eccesso formerebbero un pacchetto d'onda inizialmente localizzato, che si propagherebbe, disperdendosi, in tutto il cristallo (conducibilità infinita), ma non termalizzerebbe mai: nel cristallo perfetto ed armonico non esistono infatti meccanismi per spegnere i fononi in eccesso e ridistribuire la loro energia su altri modi. Un fenomeno del genere si verifica realmente nell'elio superfluido ed è detto secondo suono (par. 1.10.5).
2. La piccola anarmonicità delle forze, trattata come perturbazione sui fononi, soluzioni del caso armonico, li fa interagire tra loro e ne determina una vita media ed un libero cammino medio *finiti.*
3. Non tutti gli urti tra fononi sono in grado di incidere sulla con-

ducibilità, e, contemporaneamente, di consentire il raggiungimento di un equilibrio termico locale. Negli urti che sono descrivibili vettorialmente all'interno della prima zona di Brillouin il momento cristallino del fonone coincide con il momento lineare propriamente detto e quest'ultimo si conserva nell'interazione, così come si conserva l'energia: al posto di un fonone che scompare, ad esempio, compaiono due fononi i quali trasportano attraverso il cristallo la stessa energia e lo stesso impulso. Questi tipi di urti, detti N, o Normali, danno conducibilità termica infinita. La conducibilità termica finita in un cristallo perfetto è dovuta invece a quegli urti tra fononi in cui entra un vettore del reticolo reciproco, ossia si ha anche trasferimento di momento cristallino al reticolo, come nell'equazione [3.79]. Essi prendono il nome di eventi U, o Umklapp (ribaltamento, in tedesco), perché, come illustra la figura 3.49, rendono possibile lo spegnimento di due fononi, ad esempio entrambi con $q_x < 0$, e l'accensione di un fonone con $q_x > 0$. Questo genere di eventi dunque inverte il flusso termico e consente una redistribuzione di momento. Gli eventi U furono introdotti da Peierls nel suo studio sulla conducibilità termica degli isolanti (1929); la validità dell'analisi di Peierls fu provata definitivamente vent'anni dopo, quando furono disponibili monocristalli sufficientemente perfetti.

FIGURA 3.49 -
Un evento di Umklapp in due dimensioni: $\mathbf{q}'_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ giace fuori dalla prima zona di Brillouin, di cui è indicato il bordo, mentre $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}'_3 + \mathbf{g}$ giace entro di essa. Naturalmente questo processo è possibile solo se, contemporaneamente, $\omega_{\mathbf{q}_1} + \omega_{\mathbf{q}_2} = \omega_{\mathbf{q}_3}$

4. Gli eventi U sono frequenti ad alta temperatura, dove sono popolati stati che coinvolgono alte frequenze, ovvero la porzione non rettilinea

ed appiattita delle curve di dispersione, mentre a basse temperature la conservazione dell'energia e la dispersione lineare dei modi acustici dominanti impediscono che si realizzi la condizione di Umklapp [3.79]. Di conseguenza la conducibilità termica è efficacemente ridotta ad alta T, mentre cresce esponenzialmente a basse T, come l'inverso della popolazione degli stati in grado di produrre eventi U. Infine, a bassissime temperature, i fononi eccitati sono solo quelli di bassa frequenza e l'energia che essi trasportano si riduce proporzionalmente al loro contributo al calore specifico, il che rende di nuovo inefficace il trasporto termico.

5. Alle basse temperature la conducibilità termica reticolare è fortemente influenzata dalla purezza e dalla perfezione del materiale; ad esempio un buon cristallo di argon a circa 8 K conduce meglio dell'alluminio a temperatura ambiente, mentre in un cristallo imperfetto la conducibilità è 10-20 volte inferiore. Questo indica che le imperfezioni diffondono efficacemente i fononi, riducendone il libero cammino medio. Alle basse temperature nei migliori cristalli, isotopicamente puri, il libero cammino medio dei fononi è tanto grande che la conducibilità risente delle dimensioni del campione.

Dilatazione termica. Se si considerano le interazioni anarmoniche dovute alle asimmetrie del potenziale – le forze hanno termini quadratici negli spostamenti δ e l'energia potenziale possiede a sua volta termini cubici in δ – la distanza reticolare di equilibrio dipende dalla temperatura. Per oscillatori anarmonici classici soggetti ad un potenziale $V(\delta) = a\delta^2 + b\delta^3$ la posizione media di equilibrio, che è stata calcolata nel par. 1.6.5, vale $\bar{\delta} \approx -3bk_BT/4a^2$ ed un risultato analogo si ricava nel caso quantistico, confermando così che la dilatazione termica dei solidi è un effetto dell'anarmonicità delle forze tra noccioli. La dilatazione relativa a temperature lontane da $T = 0$ K è dell'ordine di 10^{-5} per grado nei solidi duri e circa cento volte maggiore nei solidi più molli.

Nello stesso par. 1.6.5 si erano predette correzioni anarmoniche al calore specifico, il cui effetto consiste in una crescita lineare in T ad alte temperature. La proporzionalità che ne risulta tra il coefficiente di dilatazione termica e il calore specifico è pure confermata dall'esperienza; E. Grüneisen la verificò nel 1908 nel caso dei metalli e, su questa base, formulò una equazione di stato per i solidi.

3.10
Proprietà ottiche

In questa sezione cercheremo di descrivere in modo unitario una serie di fenomeni connessi con l'interazione tra radiazione elettromagnetica e cristalli. C'è una grande varietà di risposte ottiche in natura, dalla trasparenza alla riflessione speculare, dall'opalescenza al colore, dalla diffusione alla luminescenza.

Assorbimento, riflessione, diffusione e luminescenza sono fra i fenomeni più studiati nella fisica dello stato solido; ad essi si devono aggiungere due effetti dovuti all'assorbimento di radiazione, la fotoconducibilità e l'effetto fotoelettrico. L'insieme dei processi legati all'interazione radiazione-materia ha fornito e continua a fornire informazioni essenziali alla comprensione della natura dei solidi.

Alla base della ricca fenomenologia, dovuta anche in parte alla complessità dei materiali reali, c'è un comportamento semplice, riconducibile alle proprietà del materiale puro e al reticolo cristallino ideale; a questo sono sovrapposti altri fenomeni, connessi con la presenza nel solido di imperfezioni reticolari di varia natura: posti reticolari vacanti, dislocazioni e soprattutto impurezze. Ad esempio il colore di molti cristalli isolanti è dovuto alla presenza nel gap di livelli energetici, dovuti a impurezze o a difetti reticolari localizzati (da cui, per estensione, i livelli si dicono localizzati).

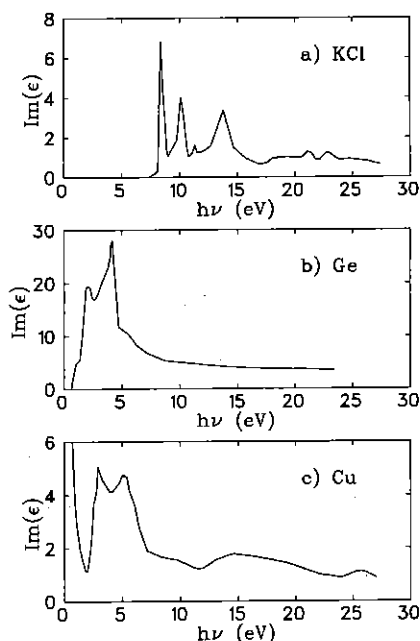
Consideriamo ad esempio come viene descritto quantitativamente il fenomeno dell'assorbimento. Schematicamente si tratta di misurare il rapporto tra l'intensità $I_o(\nu)$ della radiazione incidente su una lamina del solido (sottratta la frazione riflessa alla superficie) e quella della radiazione trasmessa, $I(\nu)$, in funzione della frequenza; supponendo che l'intensità assorbita in ogni straterello infinitesimo sia proporzionale all'intensità che incide sullo straterello medesimo si ricava la legge

$$I(\nu)/I_o(\nu) = \mathrm{e}^{-\mu(\nu)d}$$

dove $\mu(\nu)$ è il coefficiente di assorbimento e d è lo spessore della lamina. Il coefficiente di assorbimento è l'inverso della profondità di penetrazione δ (*Appendice B*).

Un materiale è tanto più assorbente quanto maggiore è il coefficiente di assorbimento: se $\mu(\nu) = 0$ si ha trasparenza per la radiazione di frequenza ν. Il valore di μ, caratteristico di ogni tipo di solido, varia tra zero e circa 10^6 cm^{-1} e spesso dipende in modo critico dalla purezza e dalla perfezione.

La figura 3.50 mostra schematicamente l'andamento della parte immaginaria della funzione dielettrica ε in funzione della frequenza (questa quantità è connessa con l'assorbimento: quando $\mathrm{Im}(\varepsilon) = 0$ si ha anche $\mu = 0$) per tre tipi di solido: cristallo ionico, semiconduttore e metallo. Si nota che nel primo caso (e in generale anche per i cristalli isolanti non ionici, come il diamante) si ha trasparenza nella zona spettrale del visibile (tra 1,7 e 3 eV) e forte assorbimento nell'ultravioletto; la ristretta zona spettrale dove μ ed $\mathrm{Im}(\varepsilon)$ crescono ripidamente si chiama *spigolo di assorbimento*. Nei semiconduttori lo spigolo in genere cade nell'infrarosso, di conseguenza i semiconduttori assorbono (e in parte riflettono) la luce visibile; per questo i pannelli delle celle solari al silicio appaiono neri e lucenti. I metalli assorbono e riflettono su quasi tutto lo spettro, anche nel lontano infrarosso; discuteremo più avanti la trasmissione nell'ultravioletto degli alcalini, qui non evidenziata.

FIGURA 3.50
Parte immaginaria della funzione dielettrica ϵ, in funzione della frequenza. a: cristallo ionico; b: semiconduttore; c: metallo

Queste marcate differenze nei vari tipi di solido suggeriscono che ci deve essere una relazione profonda fra le proprietà ottiche e quelle elettriche; è uno dei grandi successi della meccanica quantistica l'aver individuato la radice di tale relazione nella struttura a bande degli stati elettronici.

Ci proponiamo di giustificare la differenza tra metalli ed isolanti e alcune altre proprietà ottiche *fondamentali*: il comportamento nell'ultravioletto di alcuni metalli che divengono trasparenti, e gli alti coefficienti di riflessione dei cristalli ionici nell'infrarosso, comparabili a quelli dei metalli nel visibile.

Nella giustificazione entrano di volta in volta aspetti della struttura elettronica o della dinamica reticolare. In ogni caso due sono gli ingredienti costanti: da un lato le equazioni di Maxwell per la propagazione della radiazione nella materia (*Appendice B*), che si traducono in una risposta del materiale dipendente dalla frequenza (descritta da una *funzione di risposta*, come ad esempio la funzione dielettrica); d'altro lato un meccanismo di interazione radiazione-materia che è sempre interpretato da un modello di oscillatore smorzato.

L'oscillatore potrà essere rappresentato dalla nube elettronica di un atomo o di una molecola, dall'elettrone indotto a compiere una transizione interbanda, dal plasma costituito dagli elettroni di conduzione che oscillano in fase rispetto al reticolo di ioni, o ancora dal moto collettivo degli ioni di un reticolo biatomico. Ognuno di questi moti contribuisce, dove è presente, ad un aspetto della risposta dielettrica, e quindi ottica, del materiale: in presenza della radiazione le cariche relative ai diversi oscillatori sono forzate a seguire la frequenza del campo elettromagnetico con ampiezze determinate dall'accoppiamento, dalle loro frequenze proprie e dai loro smorzamenti.

In conseguenza di ciò il materiale assorbe, riflette, dissipa o scherma il campo elettromagnetico: gli effetti appena elencati non sono che aspetti di un unico comportamento fondamentale, messi in luce differentemente dalle varie misure sperimentali (si può ad esempio misurare la riflessione sulla superficie di un metallo spesso o l'attenuazione risultante dall'attraversamento di uno strato sottile, o ancora la dissipazione per effetto Joule nel metallo – di fatto le funzioni della frequenza che rappresentano le tre quantità si possono dedurre l'una dall'altra).

3.10.1. Transizioni interbanda

Come si è detto il modello elementare di assorbimento della radiazione

elettromagnetica da parte di un cristallo si basa sull'esistenza di un oscillatore armonico, il cui moto comporta lo spostamento relativo di cariche positive e negative. Di fatto anche il meccanismo fondamentale di assorbimento, che consiste nell'eccitazione di un elettrone da uno stato occupato di banda ad uno libero – tipicamente da una banda di valenza piena ad una banda vuota superiore – si potrebbe vedere in questo modo. Il formalismo che mette in luce l'analogia è la *seconda quantizzazione*, ossia la trattazione quantistica dei campi e degli effetti collettivi di molte particelle all'interno del solido.

Ricordiamo che l'oscillatore armonico quantistico è un sistema nel quale si possono eccitare un numero arbitrario di *quanti*, ciascuno di energia $\hbar\omega$. La maniera usuale di trattare quantisticamente il campo elettromagnetico consiste proprio nel considerarlo come un insieme di oscillatori armonici di frequenza $\omega_q = cq$, i cui quanti sono i fotoni. È proprio questa l'essenza della seconda quantizzazione, o quantizzazione dei campi. Anche i sistemi a molte particelle possono essere visti in modo analogo, ed è in questo senso che gli elettroni del solido, le quasiparticelle, sono considerate alla stregua di eccitazioni (cfr. il par. 3.5.10): si tratta di considerare lo stato fondamentale del solido come quello dell'oscillatore, vuoto di quanti, e lo stato eccitato come quello in cui si è creato uno o più elettroni (quanti) su livelli eccitati. In realtà occorre accordare l'algebra degli operatori di creazione e distruzione dell'oscillatore armonico con il principio di Pauli: con l'oscillatore non c'è limite al numero di quanti che un dato livello può ospitare, mentre per fermioni, come gli elettroni, il numero massimo d'occupazione è 1. Senza entrare nei dettagli tecnici di come si ottiene questo limite, il quadro che ne deriva è quello, molto semplice, in cui lo *spegnimento* o l'*accensione* di un fotone di vettor d'onda $\mathbf{q}$ sono dovuti ad un urto anelastico nel quale un elettrone varia la sua energia di $\hbar cq$ e il suo momento di $\hbar\mathbf{q}$, ossia ad un fenomeno che comporta l'accensione o lo spegnimento di quasiparticelle. Se l'elettrone durante l'urto transisce da uno stato iniziale occupato di energia $\epsilon_{\mathbf{k}_i}$ ad uno stato finale libero di energia $\epsilon_{\mathbf{k}_f}$ le leggi di conservazione impongono $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ e $\hbar cq = \epsilon_{\mathbf{k}_f} - \epsilon_{\mathbf{k}_i}$.

Ne segue che, se in esperimenti con radiazione infrarossa, visibile o ultravioletta, l'energia assorbita dall'elettrone deve essere uguale, in unità di $\hbar$, alla frequenza $\omega = cq$ della luce , il momento q è trascurabile sulla scala delle dimensioni della zona di Brillouin, che è dell'ordine degli Å^{-1} (in altri termini i fotoni assorbiti hanno lunghezze d'onda da centinaia a decine di migliaia di Ångström, equivalenti ad un numero altrettanto elevato di passi reticolari). Quindi le transizioni avvengono

tra stati con $|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| \approx 0$ e vengono dette *verticali*, in riferimento allo schema a bande nella zona ridotta.

Alle transizioni verticali – dette anche *dirette* se il reticolo non interviene nell'equazione di conservazione del momento – corrisponde una probabilità di transizione elevata. Se invece nella transizione oltre al cambiamento di stato dell'elettrone si ha anche la creazione o la distruzione di un fonone di momento $\hbar\mathbf{q}'$, il momento dell'elettrone cambia di una corrispondente quantità, in generale tutt'altro che trascurabile; queste transizioni *non* verticali si dicono *indirette* e la loro probabilità è di alcuni ordini di grandezza inferiore a quella delle transizioni dirette.

In alcuni solidi (GaAs, InSb ad esempio) il minimo della banda di conduzione ed il massimo della banda di valenza capitano entrambi nell'origine della zona di Brillouin ($k = 0$); si parla in questo caso di gap diretto. Le transizioni verticali sono allora quelle che determinano la forma dello spettro di assorbimento. In altri solidi (Si, Ge, GaP) il minimo della banda di conduzione non è allo stesso $\mathbf{k}$ del massimo della banda di valenza, posta a centro zona (gap indiretto). In questo caso le transizioni con energia minima sono indirette, ossia richiedono l'intervento di un fonone. Questo introduce una dipendenza dalla temperatura nell'assorbimento di radiazione elettromagnetica.

Alla transizione di un elettrone da una banda di valenza piena ad una banda di conduzione vuota è associato il fenomeno della fotoconducibilità, rivelabile se al cristallo è applicato un campo elettrico. In semiconduttori ed isolanti contenenti imperfezioni reticolari opportune si possono avere anche transizioni da e su livelli nel gap, dovuti alle imperfezioni localizzate; allora, venendo meno la periodicità del reticolo, non ha più senso parlare di transizioni verticali (l'elettrone localizzato non è caratterizzato da un valore di $\mathbf{k}$ di Bloch, il che corrisponde al fatto che la conservazione del momento viene garantita dal rinculo dell'imperfezione stessa). Un esempio è la fotoionizzazione di un'impurezza in un isolante o in un semiconduttore, con transizione dell'elettrone dal livello localizzato alla banda di conduzione.

Eccitoni. In un cristallo isolante o semiconduttore le transizioni interbanda sono state descritte assumendo che fra l'elettrone eccitato in banda di conduzione e la buca creata in banda di valenza non vi sia interazione. Buca ed elettrone tuttavia sono particelle di carica opposta e fra loro si esercita un'interazione coulombiana; quindi possono esistere stati legati elettrone-buca. In cristalli con alta costante dielettrica, come i semiconduttori, questi stati legati sono interpretati da un

modello di tipo idrogenoide affine a quello visto per i droganti al par. 3.7: buca ed elettrone si comportano come particelle di massa efficace m_e ed m_h, soggette al loro potenziale coulombiano, schermato dalla costante dielettrica del mezzo. Quindi l'energia di legame di questo complesso, detto *eccitone* (il modello descritto è quello dell'eccitone di Wannier), assume valori discreti.

Per creare un eccitone è necessario un fotone di energia inferiore all'energia del gap; per questo, in presenza di eccitoni, nello spettro di assorbimento del cristallo compaiono bande strette, al di sotto dello spigolo caratteristico delle transizioni dirette, che creano invece stati non legati di elettrone e buca.

L'eccitone può muoversi nel reticolo trasportando energia, ma non carica; per questo l'assorbimento eccitonico non è associato a fotoconducibilità, almeno fino a quando, interagendo col reticolo, l'eccitone si ionizza, dando origine a un elettrone e a una buca liberi.

Esiste anche un altro modello di eccitone, detto di Frenkel, quando elettrone e buca sono localizzati in prossimità di un singolo atomo; questo modello è più adatto del precedente per spiegare gli eccitoni nei cristalli ionici e nei cristalli molecolari.

3.10.2. Cristalli ionici nell'infrarosso

Il più semplice esempio di oscillatore smorzato che si accoppia al campo elettrico oscillante dei fotoni è dato dai fononi ottici dei cristalli ionici. Abbiamo già visto nel par. 3.8.2 le equazioni che controllano gli spostamenti atomici in un cristallo. In presenza del campo $\mathbf{E} = \mathbf{E}_\circ e^{-i\omega t}$ se gli ioni positivi e negativi hanno carica $\pm e$ le equazioni del moto oscillatorio *forzato* sono

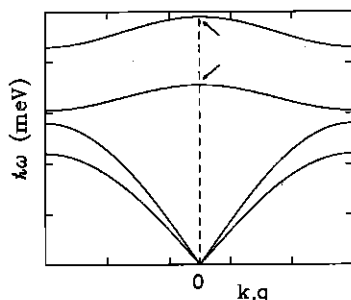
$$\begin{aligned} M_1\ddot{\boldsymbol{\delta}}_{1,n} &= C[-2\boldsymbol{\delta}_{1,n} + \boldsymbol{\delta}_{2,n} + \boldsymbol{\delta}_{2,n-1}] + e\mathbf{E} \\ M_2\ddot{\boldsymbol{\delta}}_{2,n} &= C[-2\boldsymbol{\delta}_{2,n} + \boldsymbol{\delta}_{1,n+1} + \boldsymbol{\delta}_{1,n}] - e\mathbf{E} \end{aligned}$$

Con gli stessi passaggi del par. 3.8.2 si può scrivere l'equazione per lo spostamento relativo, $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{\delta}_1 - \boldsymbol{\delta}_2$, in termini della massa ridotta $\mu = M_1M_2/(M_1 + M_2)$

$$\ddot{\boldsymbol{\delta}} + \omega_\circ^2\boldsymbol{\delta} = \frac{e\mathbf{E}}{\mu} \qquad [3.91]$$

con $\omega_\circ^2 = \omega^2(q = 0) = 2C/\mu$, che è la frequenza del fonone ottico trasversale a $q = 0$.

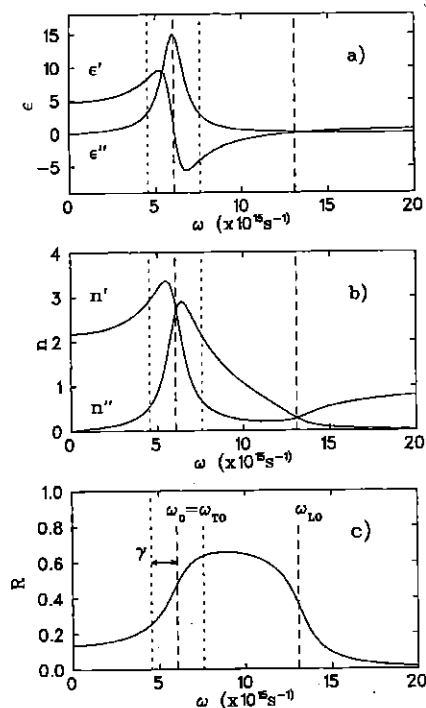
Nello scrivere questa equazione, che ha come soluzione $\boldsymbol{\delta}(t) = \boldsymbol{\delta}_\circ e^{-i\omega t}$ con $\boldsymbol{\delta}_\circ = e\mathbf{E}/\mu(\omega_\circ^2 - \omega^2)$, si è trascurata la dipendenza spaziale dell'onda elettromagnetica, perché la sua lunghezza d'onda è praticamente infinita sulla scala del passo reticolare (tutti gli ioni vicini sentono istantaneamente lo stesso campo). In questo modo ci si sta limitando ai fononi ottici a $\mathbf{q} \approx 0$, eccitati dalla radiazione incidente. Il fenomeno può essere visto come l'accensione del fonone ottico e il contemporaneo spegnimento di un fotone IR – questo infatti è l'intervallo in cui cadono le frequenze fononiche ottiche, $\approx 10^{13}$ s^{-1} – come è illustrato in figura 3.51.

FIGURA 3.51
Un fotone IR viene assorbito creando un fonone della stessa frequenza e dello stesso momento: $\omega_q = 2\pi\nu$ e $\mathbf{k}$=$\mathbf{q}$ garantiscono la conservazione di energia e momento. Ciò può avvenire solo per $k = q \approx 0$, come mostra l'intersezione (indicata dalle frecce) tra la dispersione dei fononi ottici trasversali e quella della luce (linea tratteggiata; $\omega = ck$ appare su questa scala come una retta verticale)

In questo calcolo abbiamo trascurato lo smorzamento delle oscillazioni: esso deriva dalla vita media dei fononi (dovuta all'anarmonicità del cristallo), che corrisponde ad un termine dissipativo $\gamma\dot{\boldsymbol{\delta}}$ nelle equazioni [3.91], e modifica il denominatore della soluzione $\boldsymbol{\delta}_\circ = e\mathbf{E}/\mu(\omega_\circ^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)$.

Siamo interessati alla costante dielettrica di questo cristallo, ovvero alla sua polarizzazione dielettrica, che, per una densità n di ioni di ciascun segno, è data dal momento di dipolo elettrico per unità di volume, $\mathbf{P} = ne\boldsymbol{\delta}$. Allora la costante dielettrica relativa sarà

$$[3.92] \quad \varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{P}{\varepsilon_\circ E} = 1 + \frac{ne^2}{\mu\varepsilon_\circ(\omega_\circ^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$$

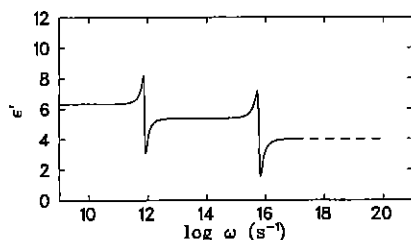
in cui lo smorzamento delle oscillazioni introduce una parte immaginaria, dissipativa (come si discute in *Appendice B* la parte immaginaria di ε è proporzionale alla parte reale della conducibilità σ).

FIGURA 3.52
Funzioni di risposta del cristallo al campo elettrico di una radiazione a frequenza ω. a: parte reale (ε') ed immaginaria (ε'') della costante dielettrica relativa – sono indicate ω_{TO} e ω_{LO}; b: parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione; c: coefficiente di riflessione di un'onda incidente perpendicolarmente dal vuoto sul cristallo (cfr. equazione [B.10])

Come si è detto la risposta ottica del cristallo è interamente determinata dalla costante dielettrica. Quindi dalla [3.92] si ricava la dipendenza dalla frequenza di tutte le altre funzioni di risposta, come ad esempio l'indice di rifrazione e il coefficiente di riflessione, in base alle relazioni date in *Appendice B*. La figura 3.52 illustra l'andamento delle tre quantità citate, come si ricava dall'equazione [3.92]. La forma di queste curve è comune a tutti i fenomeni di oscillazioni forzate indotte nella materia dalla radiazione elettromagnetica. Una breve discussione con-

sentirà di comprendere sia l'andamento generale, sia, in particolare, il comportamento ottico dei cristalli ionici nell'infrarosso.

Tutte le quantità riportate in figura mostrano grosse variazioni (picchi o flessi) attorno ad ω_o. In particolare la parte reale della costante dielettrica – che tende alla costante dielettrica dell'elettrostatica, per $\omega \rightarrow 0$ – va dal valore $1 + ne^2/\mu\varepsilon_o\omega_o^2$, per $\omega \ll \omega_o$ ad 1, per $\omega \gg \omega_o$, come mostrato in figura 3.52a. Ammettendo che altri *oscillatori*, con le loro frequenze proprie, possano contribuire ad $\varepsilon(\omega)$, questa risulta data dalla somma il cui comportamento complessivo è mostrato in figura 3.53.

Per identificare esattamente quali sono le frequenze coinvolte occorre discutere la particolare natura delle vibrazioni che soddisfano l'equazione [3.91]; essa è un'equazione vettoriale e lega anche la polarizzazione dei fononi e dei fotoni. Questi ultimi sono, come è noto, onde trasversali nel vuoto. Restano trasversali anche nella materia, se il mezzo è isotropo, o se si tratta di un cristallo cubico; ciò discende dall'equazione di Gauss, $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, se si suppone la costante dielettrica indipendente da $\mathbf{r}$ e dall'orientazione. Ci limiteremo per semplicità a questi casi ed in particolare alla propagazione dei fononi nelle direzioni di maggior simmetria; quando $\omega = \omega_o$ si ha assorbimento risonante e la [3.91] dice che le cariche oscillano parallelamente ad $\mathbf{E}$, quindi trasversalmente a $\mathbf{q} = \mathbf{k}$. Questo identifica ω_o con la frequenza ω_{TO} del fonone ottico *trasversale* a $q \approx 0$.

FIGURA 3.53
Parte reale della costante dielettrica relativa di un cristallo a cui contribuiscono diversi moti oscillatori di carica, con differenti frequenze proprie

In un intervallo di frequenze maggiori di ω_{TO} la costante dielettrica ha una parte reale dominante e negativa e quindi la sua radice, cioè l'indice di rifrazione, risulta immaginaria. In queste condizioni l'onda elettromagnetica non si propaga nel cristallo: l'onda progressiva è

smorzata e si ha una forte componente riflessa (cfr. fig. 3.52c: se si investe un alogenuro alcalino con radiazione IR di spettro continuo, il fascio riflesso, *reststrahl* in tedesco, è principalmente composto dal ristretto intervallo di frequenze caratteristico dei fononi ottici). D'altra parte, poiché $\mathbf{E} = 0$ nel cristallo, l'equazione di Gauss è soddisfatta senza vincoli sulla polarizzazione dei fononi eccitati dall'assorbimento della radiazione, che acquistano componenti longitudinali. Il fonone è esattamente quello longitudinale quando $\varepsilon_r(\omega) = 0$, il che identifica quindi questa particolare frequenza con ω_{LO}. In questo modo misure ottiche permettono di ricavare informazioni sullo spettro vibrazionale dei cristalli.

Il vincolo sulla direzione di oscillazione delle cariche, imposto dalla natura trasversale del fotone incidente, vale non solo per i fononi, ma anche per gli altri tipi di oscillazioni di carica che incontreremo nei cristalli. I fononi, in più, essendo onde al pari della luce, permettono di discutere questo vincolo in termini di polarizzazione.

3.10.3. Proprietà ottiche dei metalli: frequenza di plasma

La conducibilità elettrica stazionaria di un metallo è stata discussa nel par. 3.6.1. Il valore della conducibilità resta il medesimo anche alle frequenze di qualche MHz, come si può verificare nei conduttori dei normali circuiti elettrici, ma la risposta di un metallo ad un'onda elettromagnetica cambia quando la frequenza supera questi valori.

Per valutare questa risposta affrontiamo il problema dell'elettrone di conduzione in un campo elettrico oscillante, $\mathbf{E}(t) = \mathcal{R}[\mathbf{E}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}]$ – dove $\mathcal{R}$ sta per *parte reale di.* Utilizzeremo una teoria cinetica elementare affine a quella vista nel caso stazionario: urti efficaci degli elettroni che avvengono con frequenza media $1/\tau$ e quantità medie calcolate con la statistica di Fermi. È il cosiddetto modello semiclassico (cfr. par. 3.5.9), nel quale il pacchetto d'onda che rappresenta l'elettrone obbedisce all'equazione del moto

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{m\mathbf{v}}{\tau} \qquad [3.93]$$

dove m è la massa efficace, $\mathbf{v}$ la velocità di gruppo e m/τ rappresenta il coefficiente d'attrito, che, nel caso stazionario ($\mathbf{v}$ costante), fornisce la legge di Ohm, con $\sigma_\circ = ne^2\tau/m$. L'equazione [3.93] è di nuovo quella di un oscillatore forzato smorzato. Ne cerchiamo soluzioni della forma $\mathbf{v}(t) = \mathcal{R}[\mathbf{v}(\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}]$. Sostituendo questa espressione nell'equazione [3.93] si ricava una proporzionalità tra il vettore $\mathbf{v}(\omega)$ ed il vettore

$\mathbf{E}(\omega)$, data da $\mathbf{v}(\omega) = -e\mathbf{E}(\omega)/(m/\tau - im\omega)$. Ciò si riflette sulla densità di corrente $\mathbf{j}(t) = \mathcal{R}[\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}] = -ne\,\mathcal{R}[\mathbf{v}(t)]$, che conseguentemente soddisfa la legge di Ohm generalizzata $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(\omega)$ attraverso la conducibilità

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} = \frac{\sigma_o}{1 - i\omega\tau} \tag{3.94}$$

Nota la conducibilità in funzione della frequenza si può predire anche la risposta dielettrica; infatti in un conduttore ohmico si può ricavare una relazione semplice tra conducibilità e costante dielettrica relativa ε_r (*Appendice B*),

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\omega) &= 1 + i\,\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_o\omega} = 1 + i\frac{\sigma_o}{\varepsilon_o\omega(1 - i\omega\tau)} \\ &= \left[1 - \frac{ne^2\tau^2}{m\varepsilon_o(1 + \omega^2\tau^2)}\right] + i\frac{ne^2\tau}{m\varepsilon_o\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \end{aligned} \tag{3.95}$$

Da questa poi si ottiene anche la risposta ottica del materiale: se il materiale non è magnetico (ossia se la sua permeabilità magnetica è uguale a quella del vuoto $\mu = \mu_o$) l'indice di rifrazione è direttamente la radice di ε_r.

Consideriamo il comportamento del conduttore ad alte frequenze: per $\omega\tau \gg 1$ si può trascurare la parte immaginaria, che è più piccola di un fattore τ/ω, ed anche l'unità rispetto ad $(\omega\tau)^2$ a denominatore. Se chiamiamo frequenza di plasma la quantità $\omega_p \equiv (ne^2/m\varepsilon_o)^{1/2}$ la costante dielettrica relativa risulta

$$\varepsilon_r(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \tag{3.96}$$

Un'oscillazione di plasma è un modo longitudinale collettivo degli elettroni di conduzione del metallo; è lo stesso fenomeno che si osserva nei gas ionizzati. In entrambi i casi la frequenza ω_p è quella con la quale gli elettroni oscillano spontaneamente, in fase tra di loro, rispetto agli ioni positivi, per effetto del campo elettrico generato dal loro stesso moto.

Siccome gli elettroni del metallo costituiscono un fluido di quasiparticelle libere (le loro masse e i loro livelli energetici sono rinormalizzati dalle interazioni nel cristallo, ma si possono ancora descrivere come particelle indipendenti), anch'essi daranno luogo ad un fenomeno del

tutto analogo. Anche l'energia delle oscillazioni di plasma è quantizzata; un quanto di eccitazione si chiama *plasmone* e può essere rivelato sperimentalmente, misurando la variazione d'energia di un fascio monocromatico di elettroni che incidono dall'esterno sul metallo.

Quando la frequenza ω dell'onda elettromagnetica è compresa tra i limiti $\tau^{-1} < \omega < \omega_p$ la costante dielettrica dell'equazione [3.96] è reale e negativa, ed il corrispondente vettor d'onda, $k = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)}\,\omega/c$ è immaginario. Ad esempio con conducibilità $\sigma_o > 10^6\,(\Omega m)^{-1}$ e tempi di rilassamento $\tau < 10^{-12}s$ la frequenza di plasma risulta $\omega_p = (\sigma_o/\tau\varepsilon_o)^{1/2} > 0,3\ 10^{15}s^{-1}$ e l'intervallo in cui la costante dielettrica è negativa si estende in frequenza tra $\nu \approx 10^{11}$ Hz ed il valore di plasma, coprendo lo spettro del visibile. In queste condizioni l'onda si smorza esponenzialmente nel metallo: si può immaginare che l'onda progressiva interferisca distruttivamente con l'onda emessa dalle oscillazioni di carica indotte dall'onda stessa; al contempo queste oscillazioni sono la sorgente dell'onda riflessa e quindi nello stesso intervallo di frequenze i metalli hanno alti coefficienti di riflessione. La costante di smorzamento, chiamata *profondità pellicolare* (cfr. *Appendice B*), vale $\delta = c(\tau\varepsilon_o/\sigma_o)^{1/2}$, se si approssima $\varepsilon_r(\omega) \approx (\omega_p/\omega)^2$.

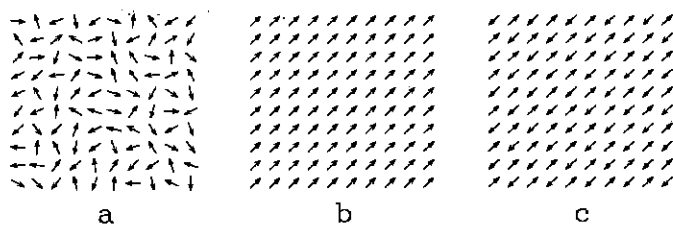
Viceversa per $\omega > \omega_p$ il metallo deve essere trasparente: infatti i metalli alcalini, con $\tau \approx 10^{-13}s$ e $\sigma_o \approx 10^7\,(\Omega m)^{-1}$, diventano trasparenti in un intervallo di frequenze nell'ultravioletto. Altri metalli, come il rame e l'alluminio, non lo sono per via di transizioni interbanda, ossia della possibilità di assorbire un fotone facendo transire un elettrone ad un livello eccitato; queste transizioni si sovrappongono alla zona di trasparenza degli elettroni liberi.

3.11
Proprietà magnetiche

Già Michael Faraday (1791-1867), con le esperienze compiute nella prima metà del diciannovesimo secolo per mezzo della sua famosa bilancia, scoprì che dal punto di vista magnetico esistono tre categorie di sostanze: diamagneti, paramagneti e ferromagneti (o, più in generale, materiali che esibiscono diversi tipi di magnetismo spontaneamente ordinato). Ne ricorderemo ora sinteticamente le caratteristiche, illustrate in parte dalla fig. 3.54.

Il diamagnetismo è un effetto della legge di Faraday-Lenz: correnti libere tendono a schermare un campo magnetico esterno, opponendosi alla variazione di flusso del campo ad esse concatenato. La magnetiz-

zazione **M** che ne risulta (il momento magnetico medio per unità di volume) è direttamente proporzionale al campo magnetico che la provoca e la costante di proporzionalità, la *suscettività* χ_m, è negativa (legge di Lenz). Sperimentalmente le sostanze che mostrano un comportamento esclusivamente diamagnetico, fatta eccezione per il diamagnetismo "perfetto" dei superconduttori (par. 3.12), hanno suscettività indipendenti dalla temperatura (par. 2.11) dell'ordine di 10^{-5} (la suscettività è una grandezza adimensionale).

FIGURA 3.54
a: Paramagnete in assenza di campo: M = 0. L'applicazione di un campo magnetico produce una orientazione media lungo il campo (non apprezzabile in una figura di questo tipo, se ad esempio $\chi_m \approx 10^{-4}$); b: Ordine ferromagnetico; c: Ordine antiferromagnetico

Se esistono momenti magnetici atomici diversi da zero, in presenza di campi esterni essi danno luogo ad una risposta paramagnetica, frutto della competizione tra disordine termico, che tende ad orientare i momenti a caso, ed energia magnetica, pari a $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$. Le suscettività paramagnetiche sono positive, dipendono dalla temperatura secondo la legge di Curie ($\chi_m \propto 1/T$) e mostrano valori tipici, a temperatura ambiente, tra i 10^{-5} ed i 10^{-4}.

Come esempio della terza categoria, sulla quale ci soffermeremo maggiormente nei prossimi paragrafi, prendiamo il ferromagnetismo. Sopra una temperatura critica, detta temperatura di Curie, T_C, i momenti magnetici atomici sono disordinati ed il loro comportamento è paramagnetico: la magnetizzazione macroscopica è proporzionale al campo applicato **H** e la suscettività segue un andamento di Curie modificato, chiamato di Curie-Weiss ($\chi_m \propto 1/(T-T_C)$). La temperatura di Curie varia grandemente: per Fe, Co, Ni è di 1043, 1388 e 627 K rispettivamente, ma per Dy vale 85 K e per il $GdCl_3$ solo 2,2 K.

Sotto T_C compare una magnetizzazione macroscopica *spontanea*, ossia presente anche in assenza di campi **H** magnetizzanti. A questa

magnetizzazione corrisponde un ordine dei momenti elettronici, come è provato direttamente da misure di risonanza magnetica. Infatti i momenti elettronici ordinati producono un campo magnetico sui siti reticolari, che nel caso più semplice è un campo di dipolo, B_{dip}; quest'ultimo è messo in luce dalla precessione di Larmor che esso induce negli spin nucleari (in NMR) o attraverso il fenomeno analogo che si verifica con lo spin di muoni impiantati (in μSR, cfr. par. 3.5.10). La frequenza di questa precessione, $\omega_L = \gamma B_{dip}$, dà esattamente la misura del momento ordinato, noti il rapporto giromagnetico del nucleo o del muone, e la geometria del reticolo che determina la somma dei campi dipolari. La diffrazione neutronica evidenzia in modo altrettanto diretto, ad esempio, l'ordine antiferromagnetico (fig. 3.54c); la distinzione tra i due allineamenti dei momenti atomici – vista direttamente dai neutroni, che possiedono a loro volta un momento magnetico – porta ad un raddoppio della cella elementare (i nuclei con le due orientazioni non sono più equivalenti tra loro) e ad un conseguente insorgere di nuovi picchi di Bragg.

L'ordine è dovuto ad un effetto cooperativo di tutti i momenti magnetici, che determina una riduzione dell'energia media per loro particolari orientazioni relative. Questa energia di orientamento *equivale* ad un campo spontaneo medio $\mathbf{B}_s$ su ciascun momento $\boldsymbol{\mu}$, ossia essa si può scrivere come $\overline{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_s$; come vedremo tra breve, però, il campo spontaneo è totalmente differente da quello sondato dai nuclei in NMR. Quest'ultimo è direttamente il campo magnetico dipolare dei momenti ordinati, mentre il primo *non è* un reale campo magnetico e *non è* di origine magnetica (anche se esso stesso è la causa del magnetismo ordinato).

L'introduzione del concetto di campo spontaneo si deve a Pierre Weiss (1865-1940), che lo battezzò originariamente (1907) *campo molecolare* (atomico o ionico sarebbe forse stato più appropriato, ma la distinzione allora era più vaga) e per primo notò che esso basta a giustificare, con un modello elementare che descriveremo tra breve, l'apparire di un ordine: disordinati, i momenti magnetici provocano un campo molecolare medio nullo; ordinati, provocano un campo medio non nullo, che può sostenere da sé l'ordine.

La natura di questo campo è il quesito fondamentale. Come si è accennato sopra esso non può essere di origine magnetica: l'energia termica media corrispondente alla temperatura di Curie (per il Fe T_C = 1043 K e $k_B T_C$ = 90 meV) è molto maggiore dell'energia di un momento magnetico atomico nel campo degli altri momenti atomici. Per stimare quest'ultima valutiamo il campo dipolare di un magne-

tone di Bohr ($\mu_B = 0{,}93\ 10^{-23}$ J tesla^{-1}) alla distanza di un primo vicino nel reticolo del Fe ($d = 2{,}44$ Å); in realtà in un reticolo cubico questo campo non potrebbe comunque allineare i momenti tra loro, per ragioni di simmetria, ma ne calcoliamo l'ordine di grandezza per un confronto energetico:

$$\mathbf{B}_d \approx \frac{\mu_\circ}{4\pi}\frac{\mu_B}{d^3} \approx 0{,}06 \text{ tesla} \qquad [3.97]$$

che equivalgono a 600 gauss [24]. Su di un magnetone di Bohr questo campo dà un'energia magnetica di $4\,10^{-6}$ eV, pari a 0,04 K: almeno quattro ordini di grandezza più piccola delle T_C sperimentali.

Nei paragrafi successivi, nei quali riprenderemo brevemente anche i due comportamenti magnetici deboli, vedremo che il campo molecolare è un effetto quantomeccanico della stessa natura di quello che provoca la separazione fra stati di singoletto e di tripletto negli atomi e nelle molecole. In origine l'energia è quindi elettrostatica, più che magnetica, ed è la antisimmetria della funzione d'onda elettronica che fa assumere all'interazione la forma particolare di un accoppiamento tra i momenti magnetici di spin.

Ma innanzitutto mostriamo la sorprendente conclusione a cui porterebbe l'uso della pura meccanica statistica classica.

3.11.1. Non c'è magnetismo classico

Esiste un teorema, semplice da dimostrare, sviluppato da Niels Bohr nella sua tesi di dottorato (1911), e, indipendentemente, da Johanna H. van Leeuwen (1919), ma riscoperto nelle sue profonde implicazioni solo tredici anni dopo, da J. H. Van Vleck; esso afferma in sostanza che in nessun sistema termodinamico classico di particelle di carica q_i all'equilibrio si possono avere fenomeni magnetici.

Per provare questa affermazione ricordiamo che il campo magnetico dovuto alle cariche atomiche q_i, trattate classicamente, si ottiene attraverso le relative densità di corrente $\mathbf{j}_i = q_i\mathbf{v}_i$ come

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_\circ \nabla_{\mathbf{r}} \times \sum_i \frac{\mathbf{j}_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} = \mu_\circ \sum_i q_i \frac{\mathbf{v}_i \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r})|^3} \qquad [3.98]$$

Il valor medio di $\mathbf{B}$ è dato da

[24] In questi paragrafi ci atterremo al Sistema Internazionale, in cui $\mu_\circ = 4\pi\,10^{-7}\mathrm{N/A}^2$ è la permeabilità magnetica del vuoto.

$$[3.99]\quad \overline{\mathbf{B}} = \frac{1}{Z}\int \mathbf{B}\exp\Big(\frac{-\mathcal{H}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N)}{k_B T}\Big) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_i \dots d\mathbf{p}_N$$

dove, in assenza di campi magnetici esterni, l'hamiltoniana classica $\mathcal{H}$ è data dalla somma delle energie cinetiche $p_i^2/2m_i$, e dall'energia potenziale, $U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$; Z è la funzione di partizione. Le equazioni di Hamilton forniscono da un lato la dinamica e dall'altro la definizione dei momenti, $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$. È chiaro quindi che in assenza di campo magnetizzante esterno risulta $\overline{\mathbf{B}} = 0$, perché nell'integrale [3.99] si può effettuare il cambiamento di variabili di integrazione da $\mathbf{p}_i$ a $\mathbf{v}_i$ e il fattore $\mathbf{B}$, dato dalla [3.98], è una funzione dispari delle velocità $\mathbf{v}_i$. Questo ragionamento coincide con quello elementare che si applica ai diamagneti per $\mathbf{H} = 0$: per ogni contributo dovuto ad un elettrone con velocità $\mathbf{v}$ ce n'è uno opposto, dovuto all'elettrone con velocità $-\mathbf{v}$, ugualmente probabile.

Viceversa in presenza di un campo magnetico esterno $\mathbf{B}_\circ = \nabla \times \mathbf{A}$, dove $\mathbf{A}$ è il potenziale vettore, la dinamica delle cariche q_i si ottiene dalla stessa hamiltoniana, tramite la cosiddetta *sostituzione minimale*, $\mathbf{p}_i \to \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i + q_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$. Allora le equazioni di Hamilton danno da un lato la definizione dei nuovi momenti $\mathbf{p}'_i$

$$[3.100]\qquad \mathbf{p}'_i = m_i \mathbf{v}_i - q_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$$

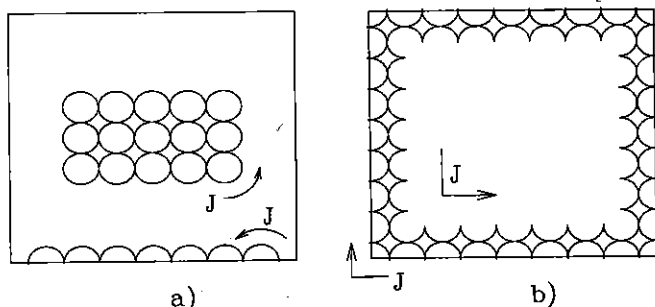
(e l'energia cinetica della i-esima particella assume ancora la solita forma $m_i v_i^2/2$); dall'altro le equazioni del moto classiche, in cui le forze sono espresse in termini dei campi.

Il teorema di Bohr-van Leeuwen sta tutto qui: siccome, secondo la [3.100], si può di nuovo fare il medesimo cambiamento di variabile d'integrazione, da $\mathbf{p}'_i$ a $\mathbf{v}_i$, e lo jacobiano della trasformazione vale 1, l'hamiltoniana, scritta in funzione dei $\mathbf{v}_i$, non dipende più esplicitamente dal potenziale vettore e l'integrale [3.99] che definisce il campo macroscopico $\overline{\mathbf{B}}$ in presenza di $\mathbf{H}$ è lo stesso che per $\mathbf{H} = 0$, ossia nullo.

Come si vede il teorema non impedisce solamente qualsiasi spiegazione classica del ferromagnetismo, ma anche la possibilità di avere suscettività diamagnetiche o paramagnetiche.

È particolarmente sorprendente che non si ottenga neppure il comportamento diamagnetico. Pensiamo infatti ad un modello nel piano: sia le correnti atomiche che circolano in verso orario, sia quelle che circolano in verso antiorario, in presenza di un campo esterno perpendicolare al piano danno, per la legge di Lenz, contributi antiparalleli al campo, che dovrebbero quindi sommarsi. La giustificazione del risultato nullo è mostrata in figura 3.55 e consiste nel fatto che le *correnti*

spezzate che circolano in verso opposto sul bordo, classicamente ineliminabili, cancellano esattamente le correnti indotte all'interno.

FIGURA 3.55
a: Correnti amperiane indotte dal campo applicato negli atomi diamagnetici di uno strato: la somma dei momenti indotti dà la magnetizzazione. In un modello classico le dimensioni finite del materiale fanno comparire *orbite spezzate*; b: Densità superficiale di corrente **J**, che corrisponde, per il teorema di equivalenza di Ampere, alla magnetizzazione indotta dovuta alle orbite chiuse mostrate in a: i contributi delle orbite spezzate la cancellano

3.11.2. Diamagnetismo e paramagnetismo

Se si incominciano ad introdurre ingredienti di natura quantistica nel modello, come la struttura a livelli discreti degli atomi, lo spin, il principio di Pauli e le regole di Hund, descritte nel cap. 2, si ottengono quei momenti magnetici atomici netti che sono la premessa indispensabile per giustificare il paramagnetismo; così facendo, però, si è già nell'ambito della cosiddetta teoria semiclassica: si stanno maneggiando classicamente entità che la fisica classica non è in grado di giustificare.

La suscettività diamagnetica è in essenza quella calcolata nei testi di elettromagnetismo elementare, come applicazione del teorema di Larmor

$$\chi = -n\frac{e^2}{6m}\left\langle r^2\right\rangle \qquad [3.101]$$

dove n è la densità di atomi. La meccanica quantistica entra nel calcolo del valor medio $\langle r^2\rangle$, con un contributo pari alla [3.101] per ogni elettrone dell'atomo. La suscettività diamagnetica è sempre presente ed è indipendente dalla temperatura (la meccanica statistica non entra in gioco).

A questo diamagnetismo *atomico*, nel senso che ad esso contribuiscono le shell elettroniche complete, va aggiunto il contributo degli elettroni di conduzione. Il problema fu affrontato nel 1929 da Lev Landau; egli dimostrò che l'energia degli elettroni nel campo B è quella di oscillatori armonici di frequenza eB/m, calcolò la suscettività in campi deboli applicando la statistica di Fermi al gas degenere e predisse che in campi intensi il momento diamagnetico avrebbe mostrato forti oscillazioni di ampiezza in funzione dell'inverso del campo. Questo effetto fu realmente osservato nel 1930 da W. J. de Haas e P. M. van Alphen in monocristalli di bismuto.

La suscettività paramagnetica è già stata ricavata nel par. 2.11, dove si sono ottenute le funzioni di Langevin, per il momento magnetico classico, e di Brillouin, per quello quantizzato. Queste funzioni descrivono la risposta di atomi non interagenti, quali quelli di un gas, e ad alte temperature sono approssimate dalla legge di Curie, $\chi \propto 1/T$. Comportamenti perfettamente aderenti a questa descrizione si ottengono sperimentalmente con gas paramagnetici (l'O_2 ne è un esempio) o con ioni paramagnetici (elementi di transizione, o terre rare) in soluzione diluita, sia liquida, sia solida (in quest'ultimo caso, come discuteremo tra poco, gli ioni di elementi di transizione mostrano valori insoliti del momento magnetico, diversi da quelli misurati nelle soluzioni liquide).

Molti atomi e la maggioranza delle molecole hanno uno stato fondamentale con $J = 0$ e momento magnetico nullo [25] ($\mu^2 = g^2\mu_B^2 J\,(J+1)$), ma possono mostrare ugualmente un comportamento paramagnetico. In genere infatti gli stati eccitati possiedono un momento magnetico diverso da zero; il campo magnetico applicato, fornendo una debole perturbazione con il termine $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}$, rimescola i livelli e induce un momento proporzionale a $\mathbf{B}$ nello stato fondamentale. Se la separazione tra livello fondamentale e livelli eccitati è piccola rispetto a k_BT questo termine ha la forma della legge di Curie, anche se la sua origine è distinta rispetto al meccanismo di magnetizzazione di Langevin e Brillouin; se la separazione è grande rispetto a k_BT questo contributo (il cosiddetto termine di Van Vleck) risulta indipendente dalla temperatura, come quello diamagnetico, ma conserva il segno positivo. Per questo motivo la suscettività costante delle molecole "diamagnetiche", ossia con momento magnetico nullo nello stato fondamentale, è in molti casi

[25] Ricordiamo che si tratta del momento magnetico *efficace* nel multipletto fondamentale, perché il valore d'aspettazione $\langle JLSJ_z|\boldsymbol{\mathcal{L}}+2\boldsymbol{\mathcal{S}}|JLSJ_z\rangle$ è pari a $g(JLS)\langle JLSJ_z|\mathbf{J}|JLSJ_z\rangle$, dove g è il fattore di Landé, ma l'operatore $\boldsymbol{\mathcal{L}} + 2\boldsymbol{\mathcal{S}}$ non commuta con l'hamiltoniana e il suo valore d'aspettazione cambia se sono eccitati i multipletti superiori.

positiva.

In un solido il quadro del gas paramagnetico ideale si modifica sotto vari aspetti:
a) il momento dell'atomo libero, che deriva dalle regole di Hund per gli elettroni di valenza, deve risentire profondamente del rimescolamento prodotto dalla formazione di bande;
b) se poi anche così non fosse nei solidi non si possono trascurare le interazioni tra ioni magnetici, i quali non sono quindi liberi di orientarsi.

Sperimentalmente il primo aspetto si può riformulare così: la suscettività a bassi campi o ad alta temperatura vale $\chi_m = \mu_{eff}^2 n/3k_BT$ (cfr. par. 2.11) e dal suo andamento si può estarre il momento atomico efficace, μ_{eff}, che può quindi essere confrontato con il momento dell'atomo libero, $\mu = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$. Se ci limitiamo per ora ai composti isolanti, questo confronto distingue in pratica gli elementi di transizione dalle terre rare; per i primi non c'è accordo, mentre per i secondi l'accordo è entro pochi percento: gli ioni di terre rare si comportano a questo riguardo quasi come atomi liberi, mentre quelli degli elementi di transizione, come si era già accennato, no.

Il secondo aspetto accomuna tutti i solidi che contengono rilevanti concentrazioni di ioni magnetici e porta a discrepanze, alle basse temperature, tra la suscettività sperimentale e quella paramagnetica teorica, connesse in un grande numero di casi all'insorgere di un ordine magnetico. Riprenderemo questo punto ai parr. 3.11.5 e 3.11.6. Un caso a sé è dato dai metalli non magnetici, come gli alcalini e gli alcalino-terrosi, l'alluminio ed i metalli nobili, nei quali compare una suscettività paramagnetica debole e indipendente dalla temperatura, del tutto incompatibile (apparentemente) con l'andamento di Curie. Come vedremo al par. 3.11.4, ciò è dovuto alla profonda differenza tra particelle descritte da funzioni d'onda delocalizzate di una banda, che costituiscono un gas (o liquido) di Fermi, e particelle descritte da orbitali atomici localizzati.

3.11.3. Spegnimento del momento angolare orbitale

Consideriamo ora i comportamenti distinti dei composti contenenti terre rare e di quelli contenenti elementi di transizione; ricordiamo che i primi, al contrario dei secondi, mostrano lo stesso momento magnetico in soluzione liquida e solida. Per giustificare questa differenza occorre considerare il potenziale che determina la struttura fine dei livelli. Per l'atomo libero l'interazione dominante è l'accoppiamento

spin-orbita, ovvero l'energia dello spin nel campo magnetico connesso con il momento angolare **L**: questo accoppiamento giustifica la terza regola di Hund, fissando il valore del momento angolare totale J nello stato fondamentale.

Nei solidi un meccanismo elementare si oppone a questo schema; il campo elettrico delle cariche ioniche circostanti, il cosiddetto *campo cristallino*, compete con l'accoppiamento spin-orbita. In presenza del solo campo cristallino, con una qualsiasi delle simmetrie puntuali ammesse in un cristallo, M_L non è più un "buon numero quantico"; si dice allora che gli autostati dell'hamiltoniana mostrano lo *spegnimento* del momento angolare orbitale. $\mathcal{L}^2$ è conservato sia nell'atomo, sia nel cristallo, ma il potenziale centrale atomico a simmetria sferica commuta con $\mathcal{L}_z$, mentre il potenziale cristallino, di simmetria ridotta, no.

Ricavare le regole equivalenti a quelle di Hund, valide in presenza di entrambi gli accoppiamenti, va al di là dei nostri scopi, anche perché il campo cristallino è noto con precisione solo se è completamente risolta la struttura a bande del composto (comprese le bande più interne, che si polarizzano sotto l'azione del campo cristallino stesso).

Possiamo però giustificare la differenza tra elementi $3d$ e $4f$ con ragionamenti qualitativi; nelle terre rare prevale l'accoppiamento spin-orbita ed il campo cristallino è trascurabile, mentre per gli elementi di transizione avviene l'inverso, e ciò deriva dalle proprietà dei rispettivi orbitali. La shell d negli elementi di transizione è relativamente estesa, così che la carica elettronica è fortemente influenzata dal campo cristallino generato dagli ioni prossimi, e si ha lo spegnimento del momento orbitale. Al contrario nelle terre rare la shell f è più interna, più schermata rispetto al campo cristallino, e per questo domina l'interazione spin-orbita, che a sua volta, essendo proporzionale a $< r^{-1}\, \partial V / \partial r >$ (par. 2.4.3), risulta esaltata; in definitiva il comportamento dello ione $4f$ in una soluzione solida è simile a quello in soluzione liquida.

3.11.4. Paramagnetismo di Pauli

Il punto di vista atomico, che parte dalla considerazione di orbitali localizzati, va abbandonato quando si considerano le proprietà magnetiche degli elettroni di conduzione; come per la spiegazione del calore specifico elettronico si ricorre all'approssimazione, in un certo senso complementare, degli elettroni liberi. Fu Wolfgang Pauli, nel 1927, a giustificarne la peculiare indipendenza dalla temperatura e la suscettività costante che ne deriva viene chiamata perciò *di Pauli*. Si suppone

che l'hamiltoniana di singola particella per l'elettrone non contenga termini di spin e che quindi le bande siano degeneri: il livello $\epsilon_{\mathbf{k}}$ può ospitare due elettroni di spin opposto. La degenerazione è però rimossa dall'applicazione di un campo magnetico $\mathbf{B}$ che distingue due semibande di energia $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} \pm \mu_B B$, dove σ rappresenta simbolicamente l'autovalore, $m_s = \pm 1/2$, di S_z. Per campi magnetici di 1,5 tesla, un valore ottenibile in un elettromagnete da laboratorio, $\mu_B B$ è dell'ordine di 10^{-4} eV, quindi cinque ordini di grandezza inferiore all'energia di Fermi. La situazione è rappresentata in figura 3.56 e la suscettività che ne risulta è

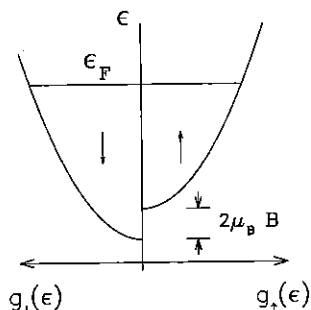
$$\chi_P = \frac{\langle \mu_B S_z \rangle}{H} =$$

[3.102]

$$= \mu_\circ \frac{\mu_B}{2B} \int \left[g(\epsilon + \mu_B B) - g(\epsilon - \mu_B B) \right] f(\epsilon) d\epsilon$$

in cui si è utilizzata una densità degli stati separata nei due contributi $g(\epsilon + \mu_B B)$ e $g(\epsilon - \mu_B B)$. Dato che la separazione energetica tra i livelli dovuta al campo è ordini di grandezza più piccola di ϵ_F possiamo approssimare la differenza tra le densità degli stati con lo sviluppo al primo ordine, $g(\epsilon + \mu_B B) - g(\epsilon - \mu_B B) \approx 2\mu_B B g'(\epsilon)$; quindi, integrando per parti e ricordando che $f'(\epsilon) \approx -\delta(\epsilon - \epsilon_F)$ (cfr. par. 3.9.2), si ottiene

$$\chi_P = \mu_\circ \frac{\mu_B}{2B} 2\mu_B B\, g(\epsilon_F) = \mu_\circ \mu_B^2 g(\epsilon_F) \qquad [3.103]$$

FIGURA 3.56
Occupazione degli stati dell'elettrone libero a $T = 0$ in presenza di un campo magnetico esterno: sono mostrate separatamente le densità degli stati per due orientazioni di spin. Per chiarezza lo spostamento in energia dovuto al campo è stato esagerato

Questa suscettività è indipendente dalla temperatura e molto piccola, poiché ad essa contribuisce solo uno strato di spessore k_BT (in energia) attorno alla superficie di Fermi; il comportamento sembra completamente diverso da quello di un gas (semi)classico di elettroni, ma l'unica vera differenza sta nel fatto che, come richiede la statistica di Fermi, solo una frazione $\propto T$ degli elettroni contribuisce con un momento magnetico il cui valor medio, viceversa, continua a seguire l'andamento di Curie, $\propto 1/T$: il prodotto dei due fattori è costante.

Il modulo della suscettività paramagnetica dovuta agli elettroni liberi è dello stesso ordine di grandezza di quello della suscettività diamagnetica dovuta agli elettroni delle shell interne, che può addirittura dominare negli atomi pesanti.

Dalla [3.103] si vede che χ_P dipende dalla densità degli stati al livello di Fermi, quindi dal numero di atomi per unità di volume e dal numero di elettroni di valenza per atomo. Il modello sviluppato, valido per gli elettroni liberi, può essere esteso ai metalli reali, purché si utilizzi una valutazione realistica della $g(\epsilon_F)$, in relazione alla struttura delle bande di conduzione. Ci si aspetta dunque che i solidi dei metalli di transizione, con bande di tipo s e di tipo d sovrapposte, abbiano una suscettività paramagnetica più alta di quella dei metalli alcalini, dove la banda di conduzione è di tipo s. Ciò è qualitativamente in accordo con i dati sperimentali, e, d'altra parte, si tratta dello stesso fenomeno discusso nel par. 3.9.2 a proposito del contributo elettronico al calore specifico, anch'esso proporzionale alla densità degli stati al livello di Fermi; nella tabella 3.4 si è messo in luce il comportamento dei due tipi di metalli, che riflette essenzialmente i diversi valori di $g(\epsilon_F)$.

3.11.5. La teoria di Weiss: il campo molecolare

Torniamo ora al problema dell'ordine magnetico e all'approccio di Weiss. Egli non poteva conoscere l'origine del campo molecolare, ma diede per scontato che quando i momenti magnetici si ordinano la loro azione cooperativa produce un campo diretto parallelamente a ciascun momento atomico, in modo da minimizzare l'energia magnetica. Il modello che ora descriveremo giustifica questo effetto cooperativo, ma richiede un campo molecolare molto più intenso del debole campo magnetico dipolare. La trattazione nasce da considerazioni fenomenologiche e non affronta quindi il problema dell'origine microscopica del campo molecolare. Esso può essere riconsiderato in un secondo tempo, dopo aver discusso l'origine quantistica dell'interazione tra i momenti magnetici: come si è detto anche il valor medio dell'intera-

zione microscopica (par. 3.11.6), derivante dell'integrale di scambio, si può esprimere nei termini di un campo magnetico su ciascun momento. Perciò il campo molecolare viene spesso ribattezzato *campo medio.*

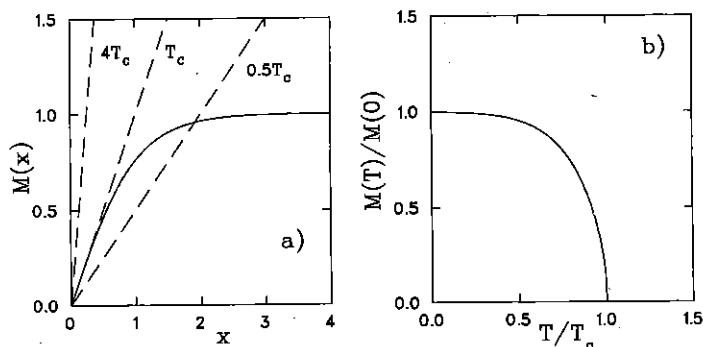
Una ipotesi equivalente – l'esistenza di un campo medio – può essere formulata in numerosi altri ambiti: dalla distinzione tra liquido e vapore nei gas reali, alle rotazioni in composti molecolari (cristalli liquidi nematici), alla ferroelettricità [26], alla superconduttività (par. 3.12), all'ordine nella posizione delle specie atomiche sui siti reticolari nelle leghe. In tutti questi esempi ha luogo una transizione di fase dovuta ad una complessa interazione tra molte particelle, nella quale ognuna di esse è soggetta ad un potenziale che dipende dalla configurazione delle altre. L'approssimazione che considera il solo potenziale medio consente una descrizione a singola particella e prevede correttamente, come vedremo, la transizione ordine-disordine, al prezzo di trascurare le fluttuazioni; la descrizione è molto simile in tutti i casi citati e si dimostra addirittura che il campo medio dei diversi fenomeni dà luogo a comportamenti esattamente equivalenti nelle vicinanze della transizione, dove la teoria prevede lo stesso andamento in temperatura per la grandezza che si ordina (il cosiddetto *parametro d'ordine*). Quindi la derivazione che ora mostreremo per il magnetismo può essere tradotta, con poche modifiche, nella descrizione di tutte le altre transizioni di fase citate.

La magnetizzazione del paramagnete, ricavata nel par. 2.11, è una funzione del campo magnetizzante **H** applicato. Nel ferromagnete ordinato stiamo supponendo che, al posto del campo magnetizzate, esista su ogni momento un campo medio proporzionale al momento stesso, e cioè alla magnetizzazione, $\mathbf{H}_{medio} = \mathcal{N}\mathbf{M}$; ciò dà luogo all'equazione implicita

$$\mathbf{M}(T) = \mathbf{f}\left(\frac{\mathcal{N}\mathbf{M}(T)}{T}\right) \tag{3.104}$$

dove **f** è la funzione di Brillouin o di Langevin (a seconda che si considerino le orientazioni quantizzate dei momenti angolari, o, viceversa, l'orientazione continua dei vettori classici, come ad esempio nel caso dei momenti di dipolo elettrico di un ferroelettrico). L'equazione [3.104] prevede la transizione dalla fase paramagnetica a quella ordinata. Si

[26] Si tratta della comparsa di una polarizzazione elettrica spontanea che si osserva in certi cristalli, come ad es. il $BaTiO_3$, al di sotto di una temperatura critica, dovuta all'allineamento dei dipoli elettrici permanenti presenti nel reticolo.

FIGURA 3.57
a: Soluzione grafica dell'equazione di campo medio: la curva a tratto pieno rappresenta $|\mathbf{f}(x)|$ (la funzione di Langevin, in questo caso), mentre le rette tratteggiate indicano il comportamento $xT/\mathcal{N}$ a diverse temperature. Per $T > T_C$ non ci sono intercette tra curva e retta; per $T < T_C$ l'ordinata dell'intercetta fornisce il valore della magnetizzazione spontanea; b: Magnetizzazione in funzione di T/T_C, ricavata da a) e normalizzata al valore massimo, $M(0)$

può risolvere agevolmente per via grafica: posto $x = \mathcal{N}M/T$, si disegnano $\mathbf{f}(x)$ e le rette $M = xT/\mathcal{N}$, come mostra la figura 3.57a.

L'intercetta tra la curva (la funzione di Langevin, ad esempio) ed una retta rappresenta la magnetizzazione spontanea ad una determinata temperatura. È evidente che al di sopra di una temperatura massima, T_C, che corrisponde ad una massima pendenza per le rette, non si ha soluzione. La magnetizzazione spontanea appare sotto T_C ed il suo valore aumenta al diminuire della temperatura, come mostra la figura 3.57b.

In presenza di un campo applicato $\mathbf{H}$, il campo interno diventa $\mathbf{H} + \mathcal{N}\mathbf{M}$ e l'equazione [3.104] diventa $\mathbf{M} = \mathbf{f}((\mathbf{H}+\mathcal{N}\mathbf{M})/T)$ che sviluppata al primo ordine in x dà

$$[3.105] \qquad \mathbf{M}(T) = \frac{C}{T}(\mathbf{H} + \mathcal{N}\mathbf{M}(T))$$

La suscettività $\chi = M/H$ deve divergere a $T = T_C$ – dove un campo $H \to 0$ induce una magnetizzazione diversa da zero – e dalla [3.105] si ricava che questo avviene per

$$[3.106] \qquad T_\mathrm{C} = C\mathcal{N}$$

Sostituendo la [3.106] nella [3.105] si ottiene che la suscettività al di sopra di T_C vale

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \qquad [3.107]$$

ossia sopra T_C il ferromagnete, disordinato, si comporta in modo qualitativamente simile ad un paramagnete, secondo la nota legge di Curie-Weiss, confermata sperimentalmente. Per estensione la regione di temperature in cui vale la [3.107] si chiama *fase paramagnetica*.

Questo calcolo non dice nulla sul meccanismo che ordina i momenti magnetici, se non che, dal confronto delle temperature di Curie sperimentali con la [3.106] e delle suscettività paramagnetiche con la [3.107] il valore di $\mathcal{N}$ risulta dell'ordine di 10^4. In altri termini il campo medio a $T = 0$ è 10^4 volte più intenso del campo dipolare stimato nella [3.97].

Sarà Heisenberg a individuare, nel 1926, la natura delle forti interazioni non magnetiche che favoriscono l'allineamento degli spin elettronici; il suo modello costituisce il primo esempio significativo di interazione fra gli elettroni nei solidi, e a tutt'oggi, un riferimento fondamentale nella trattazione dei sistemi magnetici.

3.11.6. Origine del campo molecolare

Abbiamo già anticipato che l'interazione responsabile dell'ordine magnetico è l'interazione di scambio, discussa nei parr. 2.5.4 (livelli eccitati dell'atomo di elio) e 2.16 (molecola d'idrogeno); ora vogliamo mettere in luce il meccanismo che favorisce il mutuo allineamento degli spin elettronici e, in questa prospettiva, generalizzeremo il caso dei due nuclei e due elettroni di H_2 ad un reticolo di N ioni ed N elettroni di valenza. Siccome lo scambio deriva dal principio di esclusione, la sua intensità è di fatto quella dovuta alla forte repulsione coulombiana tra gli elettroni. Infatti per il principio di esclusione due elettroni possono occupare lo stesso orbitale senza esercitare mutua repulsione, a patto di avere spin antiparalleli. Se viceversa hanno spin paralleli uno dei due deve di necessità occupare uno stato di energia superiore e l'aumento d'energia (la separazione tra singoletto e tripletto) è proprio connesso alla repulsione coulombiana.

Per determinare lo stato fondamentale, come si è discusso nel par. 2.16.2, si può partire da due orbitali atomici corrispondenti al livello più basso disponibile. Nel caso di H_2 si tratta dei due orbitali $1s$, distinti perché centrati su nuclei diversi, A o B; li indichiamo con $\phi(\mathbf{r}_{iA}), \phi(\mathbf{r}_{iB})$ ($1s$ è sottointeso e, ad esempio $\mathbf{r}_{2B} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B$). Si

è visto che, se lo stato di spin è un tripletto, la parte spaziale della funzione d'onda deve essere antisimmetrica, mentre deve essere simmetrica se lo stato di spin è un singoletto; in totale si hanno quindi quattro spin-orbitali

$$\text{tripletto:}\quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(\mathbf{r}_{1A})\phi(\mathbf{r}_{2B})-\phi(\mathbf{r}_{2A})\phi(\mathbf{r}_{1B})]\begin{cases}|\uparrow\uparrow\rangle\\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)\\ |\downarrow\downarrow\rangle\end{cases}$$

$$\text{singoletto:}\quad \frac{1}{2}[\phi(\mathbf{r}_{1A})\phi(\mathbf{r}_{2B})+\phi(\mathbf{r}_{2A})\phi(\mathbf{r}_{1B})](|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$$

dei quali il singoletto risulta essere lo stato fondamentale.

La separazione tra i livelli di tripletto e di singoletto è una funzione degli integrali di sovrapposizione, S_{AB} (equazione [2.109]), e di scambio, J (equazione [2.112]); trascurando S_{AB} essa risulta pari al doppio di J e vale

$$E_s-E_t=2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\phi(\mathbf{r}_{1A})\phi(\mathbf{r}_{2B})\left[\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1A}}-\right.$$
$$\text{[3.108]}\qquad \left.-\frac{1}{r_{2B}}\right]\phi(\mathbf{r}_{2A})\phi(\mathbf{r}_{1B})\,d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2\equiv 2J$$

dove le autofunzioni si sono supposte reali. L'integrale di scambio, in uno schema alla Heitler-London, dipende dal rapporto fra l'estensione dell'orbitale atomico e la distanza fra gli atomi interagenti. A grandi distanze interatomiche la sovrapposizione tende a zero, e con essa anche J. Per due soli atomi diminuendo la distanza J diventa positivo e cresce fino a un massimo, per un valore del rapporto di circa un terzo; l'interazione allora tende ad allineare gli spin parallelamente; diminuendo ancora il rapporto J cambia di segno e l'orientazione relativa degli spin è antiparallela.

Nel sottospazio di questi soli quattro stati – e cioè se si considerano sempre temperature alle quali le popolazioni dei successivi stati eccitati sono trascurabili (in un reticolo, pensando ad esempio all'approssimazione di legame forte, ci stiamo riferendo alle bande vuote superiori, separate da gap corrispondenti tipicamente a migliaia di gradi Kelvin) – si può riscrivere convenientemente la complicata hamiltoniana di Hartree-Fock sfruttando gli operatori di spin dei due elettroni. Infatti per lo spin totale $\boldsymbol{S}$ vale $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{S}=s_1(s_1+1)+s_2(s_2+1)+2\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2$ e quindi $\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2=1/2\,S(S+1)-3/4$; allora $\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2$ vale $-3/4$ e $1/4$, rispettivamente per il singoletto ($S=0$) e per il tripletto ($S=1$), e

la proiezione del termine di scambio dell'hamiltoniana [3.3] su questi quattro stati può essere scritta

$$\frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{3.109}$$

Se si ignora il primo termine, costante (ad esempio lo si considera assieme al potenziale coulombiano dell'hamiltoniana $\mathcal{H}_o$), e si sfrutta la [3.108], la [3.109] si riduce a

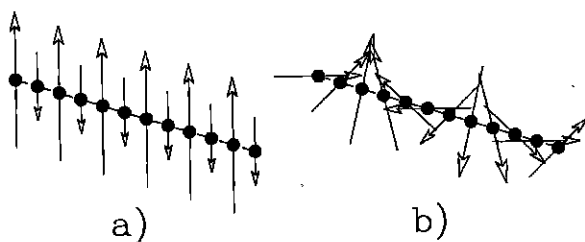
$$\mathcal{H}_H = -2J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \tag{3.110}$$

L'interazione così scritta può essere generalizzata agli N elettroni di valenza di un cristallo; fu proposta da Heisenberg nel 1927 (perciò è nota come hamiltoniana di Heisenberg) ed ha il pregio di mostrare direttamente che è favorito l'allineamento antiparallelo degli spin (per $J < 0$, come nella molecola di idrogeno, il cui stato fondamentale è il singoletto), o quello parallelo (per un sistema in cui l'integrale di scambio è positivo). In realtà, come si è già discusso, J può assumere entrambi i segni; un esempio elementare è fornito dalla prima regola di Hund, per gli orbitali mutuamente ortogonali di un singolo atomo, nei quali l'allineamento parallelo ha energia più bassa (cfr. tab. 2.5), all'opposto della molecola di idrogeno. La situazione risulta ancora più complessa quando si passa allo scambio tra orbitali non ortogonali, centrati su siti adiacenti in un reticolo, dove l'intensità ed il segno di J dipendono sia dalla parziale sovrapposizione, sia dalla distanza internucleare.

L'hamiltoniana di Heisenberg [3.110] costituisce il mattone fondamentale per lo studio dei molti diversi tipi di magnetismo ordinato che si realizzano in natura. Essa fornisce un linguaggio comune ed identifica nell'interazione di scambio l'origine del campo molecolare di Weiss. L'ordine magnetico si realizza in due famiglie di materiali ben distinte: nei metalli di transizione, da un lato, e in ossidi ed in altri sali isolanti contenenti ioni magnetici, dall'altro. I modelli microscopici adeguati alle due categorie di materiali, metalli ed isolanti, sono completamente distinti. Mentre nei secondi si ha a che fare con momenti localizzati e si può sfruttare completamente la terminologia atomica sulla cui scorta abbiamo costruito la [3.110], i primi richiedono di valutare lo scambio tra stati d di banda (o *itineranti*), compito considerevolmente più complicato. Un caso intermedio è rappresentato dai composti metallici di terre rare, nei quali, in prima approssimazione, le bande itineranti sono di tipo s o d, mentre il magnetismo è dovuto agli orbitali $4f$, di carattere ancora prevalentemente atomico.

Ci limitiamo a considerare il magnetismo da elettroni localizzati. Spesso in questi casi lo scambio ha una natura particolare, dovuta alla presenza di primi vicini non magnetici: il legame tra cationi magnetici avviene attraverso un anione con shell elettroniche complete, ed è la polarizzazione di queste ultime che porta al cosiddetto *superscambio*, o *scambio indiretto*. Senza entrare nei dettagli della forma che l'integrale di scambio assume in questi casi, il fenomeno consiste sempre nella presenza di un termine energetico, derivante dallo schema di Hartree-Fock e di natura coulombiana, che premia o penalizza, a seconda del segno, gli orbitali antisimmetrici, ossia i tripletti.

Il segno positivo di J identifica sistemi che si ordinano ferromagneticamente, come l'EuO (ma in effetti la maggior parte dei ferromagneti sono metalli o composti intermetellici), mentre il segno negativo porta a uno stato fondamentale nel quale l'orientazione degli spin ordinati è in versi alternati (fig. 3.54c), ossia uno stato antiferromagnetico (FeO, Fe_2O_3, MnO, MnF_2 ecc.). Questo tipo d'ordine fu identificato da L. Nèel nel 1932, per mezzo di esperienze di diffrazione neutronica, e la temperatura di transizione ordine-disordine viene chiamata *di Nèel* in suo onore.

FIGURA 3.58
Catene lineari di atomi che mostrano a: ordine ferrimagnetico e b: ordine elicoidale

Possono apparire anche altre disposizioni dei momenti, generalmente in reticoli complessi, che distinguono più siti magnetici non equivalenti fra loro, legati da diversi *cammini di scambio*; nelle ferriti (Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$) e nei granati ($Y_3Fe_5O_{12}$, o YIG), ad esempio, si realizza il cosiddetto ordine *ferrimagnetico*, in cui non solo si alternano le orientazioni, ma varia anche la grandezza dei momenti. In altri casi si possono realizzare ordini con periodicità ancora più complesse, come quelli in cui i momenti si avvitano in eliche, di passo non necessaria-

mente commensurato con quello del reticolo (cfr. fig. 3.58).

Il reticolo in cui gli spin elettronici sono immersi può poi distinguere grandemente tra gli integrali di scambio nelle diverse direzioni; è questo il caso dei cosiddetti sistemi quasi bidimensionali, come le pervskiti, ad esempio gli antiferromagneti K_2MnF_4 e La_2CuO_4 (quest'ultimo capostipite dei superconduttori ad alta temperatura), nei quali l'accoppiamento tra spin appartenenti a certi piani cristallini, densi di ioni magnetici, domina nettamente sull'accoppiamento tra spin di piani adiacenti, che risultano separati da strati di altre specie atomiche non magnetiche (e non adatte a stabilire un superscambio).

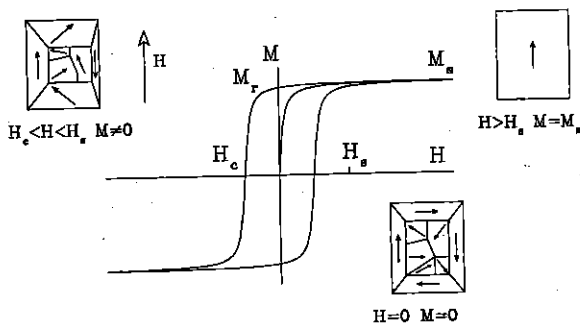
Una ulteriore complicazione è la comparsa di una anisotropia nell'accoppiamento tra spin: l'integrale di scambio può diventare un tensore a causa dell'accoppiamento spin-orbita, che fa acquistare una componente orbitale al momento magnetico, rendendolo così sensibile al campo cristallino. Termini di questo tipo saranno più efficaci nelle terre rare e meno negli ioni $3d$, ma sono in realtà sempre presenti, e valgono a giustificare il fatto che la magnetizzazione spontanea è sempre allineata lungo particolari assi cristallini, i cosiddetti *assi facili* (mentre l'hamiltoniana di Heisenberg [3.110] non favorisce alcuna direzione).

3.11.7. Domini magnetici

L'anisotropia gioca un ruolo nella *struttura a domini*, comune alla maggior parte dei materiali ordinati. Nel caso semplice del ferromagnete un dominio è una zona del campione nella quale i momenti sono tutti allineati nella stessa direzione, circondata da altre zone (altri domini) con direzioni di allineamento differenti. La nozione di dominio fu introdotta da Weiss nel 1926; nel 1931 Francis Bitter ne evidenziò direttamente l'esistenza, decorandone con polveri magnetiche i confini che affiorano sulla superficie di un monocristallo.

I domini sono separati da diversi piani atomici (le *pareti di Bloch*), nei quali i momenti ruotano progressivamente da un'orientazione all'altra; le pareti di Bloch sono tanto più sottili quanto maggiore è l'anisotropia, che sfavorisce energeticamente le orientazioni non *facili*.

La suddivisione in domini discende da una riduzione dell'energia libera, alla quale contribuisce l'aumento di entropia che i domini provocano, oltre che la competizione energetica tra due termini; l'energia positiva delle orientazioni sfavorite presenti nella parete, menzionata sopra, è controbilanciata da una densità di energia magnetica praticamente nulla all'esterno del campione. Infatti sulla superficie i domini

FIGURA 3.59
Ciclo di isteresi di un ferromagnete. Sono evidenziati la magnetizzazione di saturazione, M_s, quella residua, M_r e la forza coercitiva H_c, assieme a tre schemi di suddivisione in domini relativi a tre punti del ciclo. L'area sottesa dal ciclo è proporzionale all'energia dissipata dal ferromagnete nel corso di un ciclo

possono orientarsi in modo tale da mantenere il flusso di **M** tutto all'interno del materiale, formando i cosiddetti *domini di chiusura.*

La presenza di domini, a sua volta, è concausa del comportamento macroscopico dei materiali ferro e ferrimagnetici, ossia della comparsa di una isteresi nella magnetizzazione (cfr. fig. 3.59). La curva d'isteresi è caratterizzata da tre parametri: un valore massimo, o di *saturazione*, M_s, una *magnetizzazione residua* M_r, ovvero il valore ottenuto riportando H a zero dalla condizione di saturazione, e una *forza coercitiva*, ossia il controcampo H_c necessario per annullare la magnetizzazione macroscopica di un magnete precedentemente saturato. In sostanza la dipendenza di M dalla storia – dal cammino $H = H(t)$ – è dovuta ai moti irreversibili (dissipativi) delle pareti di Bloch, ostacolati dalla presenza di difetti che generano attrito [27]. In virtù di questo attrito, all'equilibrio il volume dei domini orientati parallelamente al campo cresce all'aumentare di H e, viceversa, decresce al diminuire di H.

H_c ed M_r sono parametri tecnologicamente importanti. L'area sottesa dalla funzione $M = M(H)$ in un ciclo d'isteresi (tanto minore quanto minore è H_c) è proporzionale all'energia dissipata per ciclo, la cui densità vale $\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}$. È evidente allora che occorrono materiali con H_c piccolo per fare buoni nuclei di trasformatori (ad esempio le ferriti, che, essendo per di più isolanti, evitano le correnti parassite dei nu-

[27]Esistono anche meccanismi intrinseci di ancoraggio delle pareti, efficaci in monocristalli di elevata purezza.

clei di ferro dolce). Al contrario valori elevati di H_c sono richiesti per memorie magnetiche robuste (γ-Fe_2O_3, Cr_2O_3) e le magnetizzazioni residue più alte sono la prerogativa dei migliori magneti permanenti (ad esempio il $Nd_2Fe_{14}B$).

3.11.8. Transizioni di fase magnetiche

La transizione fra lo stato ferromagnetico e quello paramagnetico è un esempio di transizione di fase. Come abbiamo visto al par. 3.11.5, in un ferromagnete, quando ci si approssima a T_C partendo da temperature inferiori ed in assenza di campo esterno, la magnetizzazione di ogni dominio decresce fino ad annullarsi; analogamente in un antiferromagnete si annulla la magnetizzazione di ciascun sottoreticolo. Il fenomeno corrisponde ad una suscettività, data – nelle ipotesi di campo medio, dall'espressione [3.107] – che diverge alla temperatura critica; ad essa è associata un'anomalia nel calore specifico, per il quale si osserva un andamento in prossimità di T_C del tipo

$$c_V(T) \propto (T - T_C)^{-\alpha} \qquad [3.111]$$

con α dell'ordine di 0,1.

L'assenza di un calore latente distingue questa transizione di fase da quelle del tipo solido-liquido o liquido-vapore, che sono dette *transizioni del primo ordine* e che sono caratterizzate da una discontinuità dell'energia interna (corrispondente proprio al calore latente fornito al materiale durante la transizione) e dell'entropia. La transizione magnetica rientra invece nel capitolo generale dei *fenomeni critici*, come la transizione ordine-disordine delle leghe, quella tra stato ferroelettrico e paraelettrico, la transizione associata al punto critico nei fluidi, quella fra stato superconduttore e conduttore normale, quella fra stato superfluido e fluido normale nell'elio. Si tratta di fenomeni, già citati nella discussione del campo medio al par. 3.11.5, che sono caratterizzati dalla comparsa di un parametro d'ordine – una grandezza fisica nulla sopra T_C e diversa da zero sotto T_C – oltre che dalla divergenza di una qualche suscettività: la suscettività elettrica nel caso dei ferroelettrici e la compressibilità nel caso dei fluidi, per citare solo due esempi.

Come si è accennato la trattazione di campo medio di questi sistemi dà risultati equivalenti, indipendenti dai dettagli fisici del singolo fenomeno. In particolare per le quantità fisiche che divergono in prossimità di T_C essa predice un andamento a potenza in funzione di $T - T_C$ con gli stessi esponenti per tutti i sistemi, ma questi esponenti

sono spesso in disaccordo con i valori sperimentali; ad esempio per il calore specifico l'esponente α della [3.111] risulta nullo ed è prevista una discontinuità invece della cuspide osservata sperimentalmente. La trattazione di campo medio non è quindi soddisfacente nell'intervallo di temperature a cavallo della transizione, chiamato zona critica; siccome considera solo l'interazione *media* tra particelle, essa trascura l'effetto delle fluttuazioni temporali e spaziali del parametro d'ordine, che viceversa diviene dominante proprio in zona critica.

Lo studio dei fenomeni critici ha avuto grande sviluppo negli ultimi decenni, nei quali si è superata l'approssimazione di campo medio, ma esorbita per complessità dai limiti di questo corso. Citiamo solamente, tra i suoi successi, l'individuazione di comportamenti *universali*, con andamenti comuni in zona critica tra fenomeni in apparenza assai diversi tra loro, che ha consentito di gettare un ponte non solo tra le diverse transizioni di fase che si osservano nell'ambito della materia condensata, ma addirittura tra queste e la teoria delle interazioni fondamentali nella fisica delle particelle.

3.12
Superconduttività

La resistività dei metalli, come si è visto al par. 3.6.1, diminuisce alle basse temperature fino ad un valore di saturazione che dipende dalla purezza del campione. In alcuni di essi, però, si osserva una transizione di fase ad uno stato con resistività nulla. Il mercurio è il primo esempio storico, scoperto da Kamerlingh Onnes nel 1911 grazie alla tecnologia di liquefazione dell'elio che lo stesso scienziato olandese aveva messo a punto, ed ha una temperatura di transizione (o *critica*, T_C) di 4,15 K. Molti altri metalli presentano questo fenomeno, con l'eccezione dei metalli nobili, di quelli magnetici e di pochi altri.

Le temperature di transizione sono ad esempio di 1,2 K per l'alluminio, di 3,72 K per lo stagno, di 7,19 K per il piombo e di 9,26 K per il niobio. Composti binari di questi metalli hanno temperature critiche più elevate; quelli tecnologicamente più sfruttati sono Nb_3Ti con $T_C = 12$ K, Nb_3Sn, con $T_C = 18,1$ K ed il più recente Nb_3Ge, con $T_C = 23,2$ K, scoperto nel 1970: un lento progresso in 59 anni!

La situazione fu rivoluzionata nel 1986 dalla scoperta di Georg Bednorz e Alex Müller che un ossido complesso di lantanio, bario e rame è superconduttore sotto ai 35 K. In seguito furono trovati altri composti simili (la struttura a strati, ed in particolare uno o più strati di CuO_2 sono la caratteristica di questi ossidi) con T_C più alte, fino al limite

attuale di 133 K (164 K ad alte pressioni). Questi materiali sono noti come *superconduttori ad alta temperatura critica* o HTS, che ne è l'acronimo inglese.

Ancor più recentemente si è trovata una ulteriore categoria di superconduttori con T_C fino a 35 K tra i cristalli molecolari M_3C_{60}, dove M sta per un metallo alcalino e C_{60} rappresenta il *fullerene*, già citato nei paragrafi precedenti, ossia una molecola formata interamente da atomi di carbonio, nella forma di icosaedro regolare caratteristica dei palloni da calcio, con i sessanta atomi di C ai vertici delle tessere esagonali e pentagonali che ne compongono la superficie. Il nome della molecola, di diametro 7 Å, ricorda l'architetto Buckminster-Fuller, che progettò cupole con la medesima simmetria. Essa costituisce un esempio della quarta forma solida del carbonio, oltre al diamante, alla grafite e all'amorfo; è stata prodotta in quantità apprezzabili, assieme ad altre molecole quasi sferiche più grandi, solo a partire dal 1990, grazie alle tecniche di scarica al plasma messe a punto dall'astronomo Krätschmer.

La resistività dei superconduttori si annulla completamente: entro gli errori delle misure sperimentali la resistenza dei circuiti superconduttori è rigorosamente zero. Si tratta di misure concettualmente semplicissime ed estremamente precise: infatti è possibile iniettare correnti persistenti (dette anche supercorrenti) in anelli o in solenoidi interamente superconduttori e cercare di osservarne il decadimento: con i superconduttori metallici monoatomici [28], come stagno, piombo e niobio, non si ha riduzione apprezzabile su tempi di diversi anni.

La fase superconduttiva è caratterizzata non solo da infinita conducibilità elettrica, ma anche da fenomeni di tipo magnetico, peculiari e ben distinti da quelli che derivano dalla condizione di *conduttore perfetto*. Discutiamo innanzitutto quest'ultimo caso e notiamo che ogni conduttore presenta un comportamento di tipo diamagnetico: quando nel volume occupato dal materiale si accende un campo magnetico la legge di induzione di Faraday-Lenz predice l'insorgere di correnti di Foucault, che tendono a schermare l'interno del conduttore dal campo. Quando il campo magnetico diviene costante, la resistività non nulla di un metallo normale fa decadere nel tempo le correnti di schermo; un conduttore *perfetto*, contraddistinto da una resistività nulla, mantiene invece correnti di schermo permanenti (*schermo diamagnetico*). In

[28]Diverso è il discorso per i composti binari e le leghe, impiegati tra l'altro proprio nella costruzione di magneti (par. 3.12.1): un debolissimo termine dissipativo è introdotto dal moto termicamente attivato dei flussoni (cfr. *infra*).

queste condizioni il campo magnetico **B** all'interno del conduttore è nullo e la magnetizzazione **M** compensa esattamente il campo magnetizzante **H**; ma se si parte da un conduttore normale, che in presenza di un campo magnetico esterno ha magnetizzazione trascurabile, e lo si raffredda nel campo, facendolo transire allo stato di conduttore perfetto, al suo interno **B** non muta alla transizione e **M** rimane trascurabile.

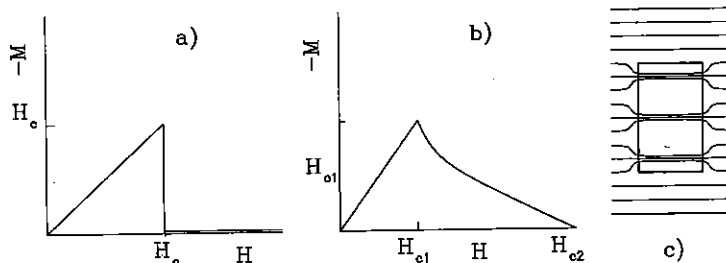
È proprio quest'ultimo aspetto a contraddistinguere i superconduttori, che presentano l'effetto Meissner, scoperto nel 1933 da W. Meissner (1882-1974) e R. Ochsenfeld, ossia l'espulsione del campo magnetico quando il campione viene raffreddato sotto T_C. In altri termini per campi non troppo elevati la magnetizzazione di un superconduttore, a differenza di quella di un conduttore perfetto, non dipende dalla storia termica: il raffreddamento in campo o in assenza di campo producono lo stesso stato, contraddistinto da una suscettività e da un campo interno che nel Sistema Internazionale valgono

$$\chi_m = \frac{M}{H} = -1 \qquad [3.112]$$

$$B = \mu_o(H + M) = 0 \qquad [3.113]$$

La densità della supercorrente di schermo che circola sulla superficie esterna del campione diminuisce esponenzialmente verso l'interno, e la penetrazione del campo magnetico ha lo stesso andamento funzionale; la lunghezza caratteristica dell'esponenziale, la profondità di penetrazione λ, è proporzionale alla densità dei portatori che contribuiscono alla supercorrente.

Tuttavia campi magnetici elevati finiscono col distruggere la superconduttività, non appena l'energia magnetica delle supercorrenti supera la differenza di energia interna tra stato normale (N) e stato superconduttore (S). Il comportamento in presenza di campo magnetico distingue due classi di superconduttori (cfr. fig. 3.60): si dicono di *tipo I* quelli che presentano effetto Meissner ($M = -H$) fino ad un valore critico H_C del campo magnetizzante e tornano alla fase di metallo normale al di sopra; si dicono invece di *tipo II* quelli che mostrano effetto Meissner fino ad un primo valore di campo, il campo critico inferiore H_{C_1}, ed una magnetizzazione non lineare, ma pur sempre diamagnetica, fino ad un secondo valore, il campo critico superiore H_{C_2}, ad di là del quale il materiale transisce alla fase normale. I metalli puri sono in genere superconduttori di tipo I, con valori di H_C che variano tra pochi millitesla (mT) e gli 80 mT del piombo, mentre sia i composti (ad esempio Nb_3Ti), sia i derivati del fullerene, sia infine gli HTS sono

FIGURA 3.60
Magnetizzazione di un filo cilindrico di superconduttore in funzione del campo magnetizzante H, applicato lungo l'asse del filo. a: superconduttore di tipo I: effetto Meissner per $H < H_C$; b: superconduttore di tipo II: effetto Meissner, per $H < H_{C1}$ e fase mista, per $H_{C1} < H < H_{C2}$; c: flussoni, che compaiono nella fase mista

di tipo II. In particolare gli HTS hanno campi critici inferiori di alcune decine di mT e campi critici superiori di alcune centinaia di tesla.

Per $H_{C_1} < H < H_{C_2}$ il campo penetra parzialmente nel superconduttore di tipo II, sotto forma di tubi di flusso magnetico quantizzato, chiamati *flussoni* (cfr. fig. 3.60c); il flusso che ognuno di essi porta è $\Phi_o = h/2e \approx 2\,10^{-15}$ Wb, e tendono a disporsi ordinatamente (le loro sezioni nel piano perpendicolare al campo formano in molti casi un reticolo triangolare). La densità di flussoni dipende dal campo magnetizzante H; per valori bassi di campo, e quindi di densità, il reticolo triangolare si può evidenziare con tecniche di decorazione come quella di Bitter, descritta nel par. 3.11.7: sulla superficie libera perpendicolare ad **H** si distribuiscono particelle magnetiche finissime ed esse vengono attratte dai centri dei flussoni che emergono alla superficie.

Dal punto di vista applicativo, ai campi critici corrispondono densità di supercorrente critiche, determinate dalle dimensioni e dalla forma del campione, al di sopra delle quali la superconduttività è distrutta. L'effetto è dovuto al superamento dei campi critici alla superficie del materiale.

I due comportamenti descritti sopra, quello elettrico e quello magnetico, sono i più appariscenti, ma alla transizione da N a S è associata la comparsa di molti altri fenomeni peculiari. Alla scomparsa della resistività elettrica si accompagna ad esempio una riduzione della conducibilità termica. Questo fatto può essere giustificato intuitivamente: una conducibilità elettrica infinita, ossia l'assenza di scattering per gli elettroni, implica un contributo elettronico alla conducibilità termica

nullo, perché essi non possono scambiare energia col reticolo e neppure fra di loro.

Un'altra grandezza che mostra una dipendenza dalla temperatura modificata in S rispetto a N è il calore specifico; alla transizione si ha una discontinuità ($c_V^S(T_C - \epsilon) > c_V^N(T_C + \epsilon)$) e sotto T_C si osserva una rapida riduzione di c_V il cui andamento è proporzionale a $\exp(-(\Delta/k_BT))$, con Δ/k_B dell'ordine di T_C [29]. Questo comportamento è quello che ci si attende se a T_C si apre un piccolo gap di energia Δ nella banda elettronica, centrato ad ϵ_F. Infatti in questo caso i livelli che nello stato normale giacevano nel gap si addensano ai suoi margini e il calore specifico, proporzionale a $g(\epsilon_F)$ nello stato N, riflette innanzitutto questo addensamento; la presenza del gap ha però reso nel contempo non degenere il gas d'elettroni, come in un semiconduttore intrinseco, e al diminuire della temperatura il calore specifico cala esponenzialmente assieme al numero di livelli occupati al di sopra del gap.

Descrizione microscopica. Daremo qui solo una spiegazione molto semplificata e qualitativa dell'origine dei fenomeni descritti. Discutendo nel par. 3.5.10 il concetto di liquido di Fermi abbiamo sottolineato che esso si basa *a priori* sull'approssimazione degli elettroni indipendenti e, a posteriori, la giustifica, ma che viceversa esistono casi in cui l'approssimazione cade. La superconduttività rappresenta uno di questi casi ed è il risultato di un comportamento collettivo degli elettroni, che non può più essere descritto nei termini di singoli elettroni indipendenti. La teoria microscopica si sviluppò lentamente, a partire dai contributi di F. ed H. London (1935), che giustificarono il comportamento magnetico sulla base delle equazioni di Maxwell in presenza delle supercorrenti, di V. L. Ginzburg e L. D. Landau, che svilupparono un modello fenomenologico della transizione N-S (1950), ipotizzando un parametro d'ordine complesso; infine J. Bardeen, Leon N. Cooper e J. Robert Schrieffer identificarono tra il 1956 ed il 1957 il meccanismo microscopico. Il modello BCS, dalle iniziali dei tre fisici americani, non è una vera e propria teoria a principi primi, la quale rappresenta tuttora un problema formidabile, visto che, per definizione, una tale teoria non si può affrontare nell'ambito dell'approssimazione a elettroni indipendenti. Il modello si basa su due concetti distinti:

[29]Ma non uguale a T_C; per una serie di materiali, come il Nb e tutti i metalli con temperature critiche più basse, il fattore di proporzionalità è circa 1,8, mentre per il Pb è più elevato. Per gli HTS la situazione è più complessa, anche perché Δ sembra essere una grandezza anisotropa.

da un lato esso mostra che, se esiste un potenziale efficace *attrattivo* tra coppie di elettroni, il liquido di Fermi è instabile e lo stato fondamentale del sistema è uno stato completamente diverso dal mare di Fermi a $T = 0$ K; dall'altro lato esso individua, in particolari condizioni, un esempio di debole potenziale attrattivo nell'interazione tra elettroni mediata dalle vibrazioni reticolari (meccanismo fononico); nell'approssimazione di potenziale debole, il modello predice una proporzionalità diretta tra T_C e Θ, la temperatura di Debye. Il meccanismo fononico può essere visualizzato pensando alla distorsione del reticolo che *riveste* ogni quasiparticella elettronica: così come ognuna di esse è accompagnata da una nube di schermo, dovuta agli altri elettroni (par. 3.5.10), l'interazione con i fononi può determinare un riassestamento delle cariche ioniche, nella forma di una scia di carica positiva dietro ad ogni quasiparticella. In particolari condizioni il potenziale efficace tra quasiparticelle rivestite dalla scia ionica è negativo, ossia opposto alla repulsione coulombiana tra elettroni nudi.

La validità di questo particolare meccanismo di accoppiamento tra gli elettroni è confermata, per la gran parte dei superconduttori tradizionali, dal cosiddetto effetto isotopico, ossia dalla dipendenza di T_C dalla massa dei nuclei: le misure sono effettuate su campioni formati da differenti isotopi dello stesso metallo e la dipendenza dalla massa è la medesima prevista per la temperatura di Debye, in accordo col modello BCS. Non è affatto detto, però, che il meccanismo fononico sia responsabile della superconduttività in ogni sua manifestazione. Nel caso degli HTS, ad esempio, in molti dei quali l'effetto isotopico è quasi assente, un possibile meccanismo alternativo è dato da accoppiamenti di natura magnetica; la loro rilevanza è suggerita dalla comparsa di ordine antiferromagnetico in cristalli del tutto simili agli HTS, ma con densità di portatori ridotta, e dalla presenza di una fenomenologia di tipo magnetico (ad esempio fluttuazioni lente del momento magnetico elettronico) anche negli stessi HTS.

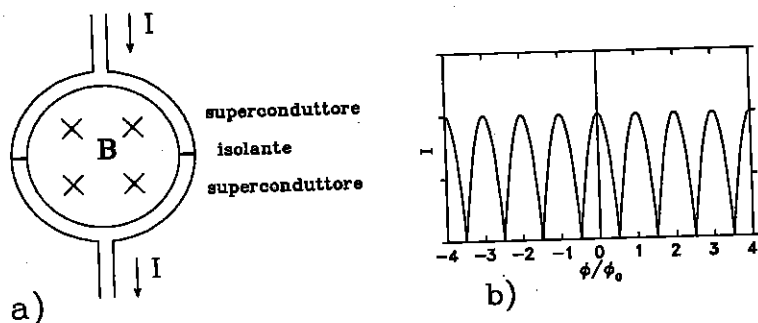
La presenza di un potenziale attrattivo, anche debolissimo, conduce alla formazione di stati legati tra coppie di elettroni, le cosiddette *coppie di Cooper*. Si tratta di coppie di stati nello spazio $\mathbf{k}$, ed in particolare tra lo stato $\mathbf{k}$, m_s e lo stato -$\mathbf{k}$, -m_s, con momento cristallino e spin opposti. Lo stato fondamentale, l'insieme di tutte le coppie di Cooper, è caratterizzato da un'unica funzione d'onda coerente che descrive l'intero sistema elettronico, mentre gli stati eccitati corrispondono alla rottura di coppie.

Questo meccanismo spiega la comparsa di un gap (l'energia di legame di ciascun elettrone nella coppia), e giustifica la descrizione feno-

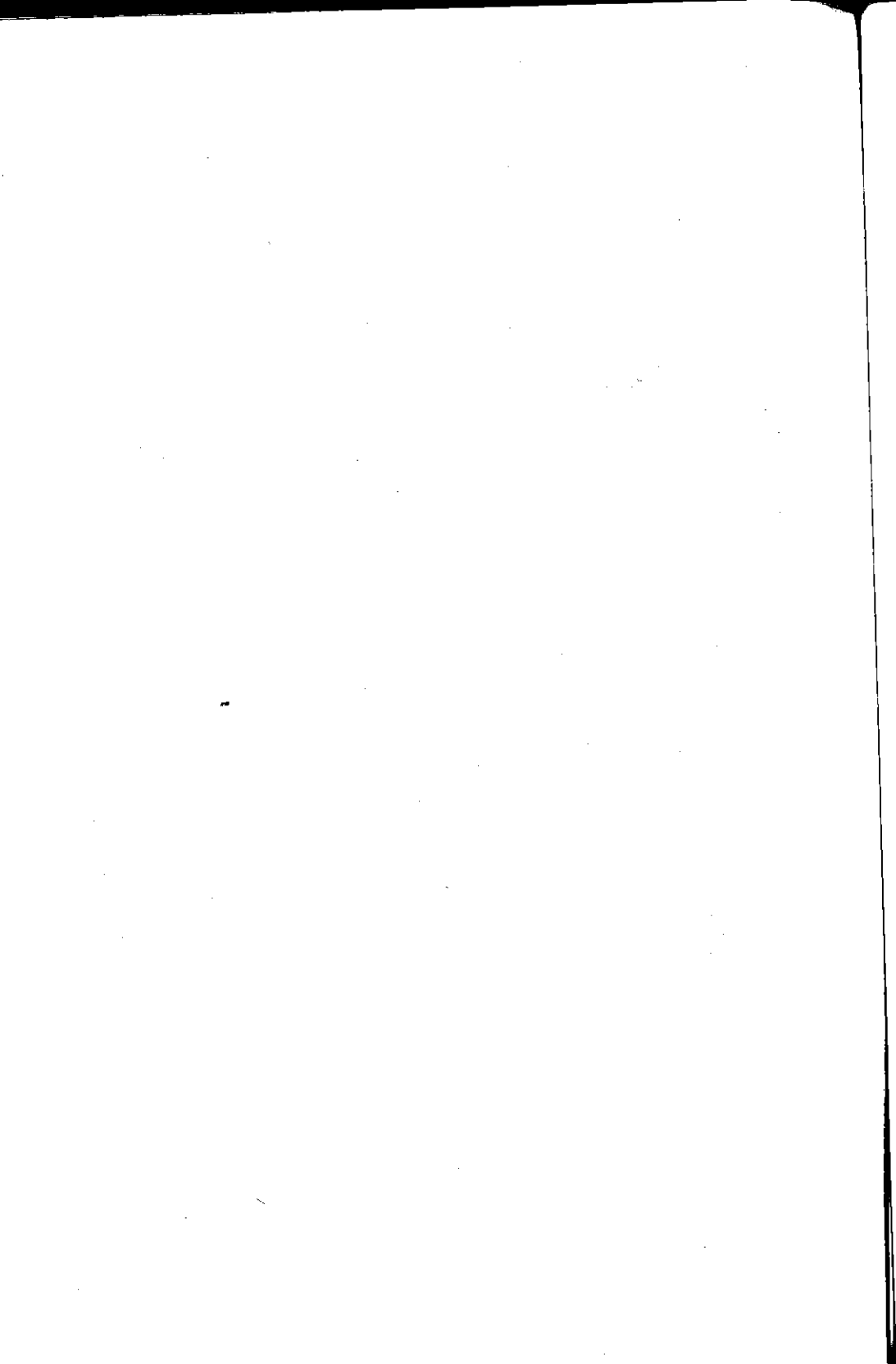
menologica di Ginzburg e Landau, per mezzo di un parametro d'ordine complesso, identificato con la funzione d'onda *macroscopica* del sistema. Il meccanismo giustifica anche l'assenza di resistività: l'effetto dell'interazione elettrone-fonone, responsabile della resistività del metallo, è già tenuto in conto in modo autoconsistente dal potenziale attrattivo efficace; esso dà luogo ad uno stato quantistico coerente e non più ad uno scattering incoerente.

3.12.1. Applicazioni

La più immediata applicazione dei superconduttori (di secondo tipo) è nella costruzione di magneti. Un solenoide superconduttore commerciale al Nb_3Ge può fornire in un volume cilindrico di qualche centimetro di diametro un campo statico di 18 T. Ovviamente magneti di questo genere, che occorre mantenere raffreddati a pochi gradi Kelvin con l'impiego di elio liquido, sono convenienti solo se sono necessari campi intensi, che comporterebbero un'elevatissima dissipazione Joule in un conduttore normale.

FIGURA 3.61
SQUID in corrente continua: in a) è mostrato un anello con due giunzioni, concatenato al campo magnetico esterno **B**; in b) è riportata l'intensità di supercorrente continua che fluisce nell'anello, in funzione del flusso Φ del campo magnetico

Una seconda applicazione si basa sull'effetto scoperto da Brian D. Josephson nel 1962, e noto col suo nome; si tratta di un fenomeno di tunnel in un sistema inomogeneo formato da un superconduttore ed un metallo o da due superconduttori. Già tra due metalli norma-

li, separati da un sottile strato di isolante, si può avere passaggio di elettroni per tunnelling quantistico attraverso la barriera rappresentata dall'isolante: in barriere di spessore e profondità finite la funzione d'onda di un elettrone del primo metallo ha carattere di un'onda evanescente e non si annulla completamente nel secondo metallo. Il sistema metallo-isolante-metallo ha un comportamento ohmico: applicando una tensione V ai suoi capi si determina un passaggio di corrente, proporzionale a V.

L'effetto Josephson ha diverse realizzazioni; una di esse riguarda la giunzione superconduttore-isolante-superconduttore, nella quale si ha passaggio di corrente senza caduta di potenziale (effetto in corrente continua). La intensità di corrente continua che si mantiene in assenza di resistenza è limitata ad un valore massimo, o critico, inferiore alla corrente critica del superconduttore omogeneo, e dovuto alle caratteristiche resistive dello strato isolante. Se la corrente viene fatta passare attraverso due giunzioni identiche in parallelo, come nel circuito di figura 3.61, la corrente critica del dispositivo viene a dipendere dal flusso del campo magnetico concatenato con il circuito. Ne origina una variazione periodica della corrente critica in funzione del flusso magnetico, che è dovuta ad un fenomeno di interferenza tra le supercorrenti (tra le loro funzioni d'onda macroscopiche) nei due rami del parallelo, e che consente di misurare con grandissima precisione le variazioni del campo magnetico concatenato: in dispositivi commerciali di questo tipo, chiamati SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), si raggiungono sensibilità di 10^{-15} tesla. Gli SQUID commerciali solitamente sfruttano effetti connessi che si osservano in corrente alternata.

A
Matematica

A.1
Delta di Dirac

La "funzione" $\delta(x)$ di Dirac, tralasciando il rigore matematico, è una generalizzazione del simbolo δ_{nm} di Kronecker, ed è definita dalla sua proprietà

[A.1] $$\int_a^b f(x)\delta(x-x_\circ)\,dx = \begin{cases} f(x_\circ) & \text{per } x_\circ \text{ nell'intervallo } (a,b) \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

per ogni funzione $f(x)$ continua nel punto $x_\circ$. Questa definizione implica che $\delta(x) = 0$ per $x \neq 0$, e che $\delta(x)$ diverge per $x = 0$ in modo tale che

[A.2] $$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) = 1$$

$\delta(x - x_\circ)$ si può considerare come il limite di funzioni che presentino un picco sempre più stretto attorno ad $x_\circ$, mantenendo area unitaria, come ad esempio

[A.3] $$\delta(x-x_\circ) = \frac{1}{\pi}\lim_{k\to\infty}\frac{\sin k(x-x_\circ)}{x-x_\circ}$$

Le sue altre proprietà principali sono

[A.4] $$\delta(x) = \delta(-x)$$

[A.5] $$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$$

[A.6] $$\delta(g(x)) = \sum_n \frac{1}{|g'(x_n)|}\delta(x-x_n) \quad \text{per} \begin{cases} g(x_n) = 0 \\ g'(x_n) \neq 0 \end{cases}$$

A.2
Calcolo combinatorio

Il numero di differenti ordinamenti o *permutazioni* di n oggetti distinti è dato da

[A.7] $$P_n = n!$$

Due esempi di permutazioni della stringa di caratteri $\{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\}$ sono dati dalle stringhe $\{2\ 1\ 3\ 4\ 5\ 6\}$ e $\{6\ 5\ 4\ 3\ 2\ 1\}$; il numero delle permutazioni di questa stringa è 6!

Se gli n oggetti non sono completamente distinti, ma sono suddivisi in classi di α, β, ... oggetti, ciascuna classe composta di oggetti identici, il numero di differenti ordinamenti, o *permutazioni con ripetizione*, di tutti gli n oggetti è dato da

[A.8] $$P'_{\alpha\beta\ldots}(n) = \frac{n!}{\alpha!\beta!\ldots}$$

Se, ad esempio, la stringa di partenza è $\{1\ 1\ 2\ 2\ 2\ 3\ 4\ 4\ 4\ 4\}$ una permutazione è $\{1\ 2\ 1\ 2\ 2\ 4\ 4\ 3\ 4\ 4\}$ ed il numero totale di permutazioni di questa stringa è $10!/2!3!4!$.

Il numero di differenti ordinamenti, o *disposizioni*, di k oggetti scelti tra n oggetti distinti è dato da

[A.9] $$D_{n,k} = \frac{n!}{(n-k)!}$$

Se si vogliono sottostringhe di due cifre, scelte tra quelle della stringa $\{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\}$ (ad esempio $\{4\ 2\}$, $\{6\ 4\}$, oppure $\{2\ 4\}$) la scelta di queste disposizioni può essere effettuata in $6!/4!$ modi.

Il numero di differenti ordinamenti, o *disposizioni con ripetizione*, di k oggetti scelti tra n oggetti distinti, potendo scegliere lo stesso oggetto più volte è dato da

[A.10] $$D'_{n,k} = n^k$$

Se si formano sottostringhe di due elementi, a partire dalla stringa $\{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\}$, ammettendo anche le sottostringhe con ripetizione (ad esempio $\{3\ 3\}$), il numero totale di disposizioni diviene 6^2.

Il numero di modi, o *combinazioni*, in cui k oggetti possono essere scelti tra n oggetti distinti, indipendentemente dal loro ordine, è dato da

[A.11] $$C_{nk} = \binom{n}{k} = \binom{n}{n-k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = P'_{k,n-k}(n)$$

Nel caso della stringa $\{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\}$, le combinazioni di $k = 2$ oggetti sono $6!/2!4!$; esse conteggiano ad esempio le sottostringhe $\{4\ 2\}$ e $\{6\ 4\}$, ma non conteggiano la $\{2\ 4\}$ come distinta dalla $\{4\ 2\}$.

Il numero di modi, o *combinazioni con ripetizione*, in cui k oggetti possono essere possono essere scelti tra n oggetti distinti, indipendentemente dal loro ordine, ma potendo scegliere lo stesso oggetto più volte, è dato da

$$C'_{nk} = \binom{n+k-1}{k} = \frac{n+k-1!}{k!(n-1)!} \qquad \text{[A.12]}$$

Nel caso della stringa $\{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\}$, le combinazioni di $k = 3$ oggetti con ripetizione ($8!/3!5!$ in tutto) distinguono le sottostringhe $\{1\ 1\ 2\}$ e $\{1\ 2\ 3\}$, ma considerano la sottostringa $\{1\ 2\ 1\}$ equivalente alla $\{1\ 1\ 2\}$.

A.3
Approssimazione di Stirling

Il fattoriale del numero intero n si può esprimere nei termini della funzione gamma, $n! = n\Gamma(n)$; sfruttando uno sviluppo della funzione gamma, la cui validità è tanto maggiore quanto più grande è n, si ottiene

$$n! \approx n^n e^{-n}\sqrt{2\pi n}(1 + \frac{1}{12n} + ...) \qquad \text{[A.13]}$$

Da questo sviluppo scende l'approssimazione nota col nome di James Stirling (1692-1770)

$$\ln n! \approx n \ln n - n \qquad \text{[A.14]}$$

A.4
Integrali gaussiani

Per $a > 0$, gli integrali elementari valgono

$$\mathcal{I}_0(a) \equiv \int_0^\infty e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \text{[A.15]}$$

$$\mathcal{I}_1(a) \equiv \int_0^\infty x\, e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2a} \qquad \text{[A.16]}$$

Gli integrali pari, nel caso generale, valgono

[A.17]
$$\mathcal{I}_{2n}(a) \equiv \int_0^\infty x^{2n}\, e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da}\mathcal{I}_{2n-2}(a) = \frac{(2n-1)(2n-3)\ldots 1}{2(2a)^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Casi particolari di integrali pari

[A.18]
$$\mathcal{I}_2(a) = \tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{\pi}{a^3}} \qquad \mathcal{I}_4(a) = \tfrac{3}{8}\sqrt{\tfrac{\pi}{a^5}}$$
$$\mathcal{I}_6(a) = \tfrac{15}{16}\sqrt{\tfrac{\pi}{a^7}}$$

Gli integrali dispari, nel caso generale, valgono

[A.19]
$$\mathcal{I}_{2n+1}(a) \equiv \int_0^\infty x^{2n+1}\, e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da}\mathcal{I}_{2n-1}(a) = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

Casi particolari di integrali dispari

[A.20]
$$\mathcal{I}_3(a) = \frac{1}{2a^2} \qquad \mathcal{I}_5(a) = \frac{2}{2a^3}$$

A.5
Sviluppo di Sommerfeld

Si vuole valutare l'integrale

[A.21]
$$I = \int_0^\infty f'(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

dove $f(\epsilon) = (\exp((\epsilon - \epsilon_F)/k_B T) + 1)^{-1}$ è la funzione di Fermi-Dirac, con f' si intende $df/d\epsilon$, e $g(\epsilon)$ è una qualunque funzione regolare di ϵ. Sostituendo lo sviluppo di Taylor di g attorno ad ϵ_F

[A.22]
$$g(\epsilon) = g(\epsilon_F) + (\epsilon - \epsilon_F) g'(\epsilon_F) + \frac{1}{2}(\epsilon - \epsilon_F)^2 g''(\epsilon_F) + \ldots$$

nell'equazione [A.21] si ottiene

[A.23]
$$I = g(\epsilon_F) I_0 + g'(\epsilon_F) I_1 + g''(\epsilon_F) I_2 + \ldots$$

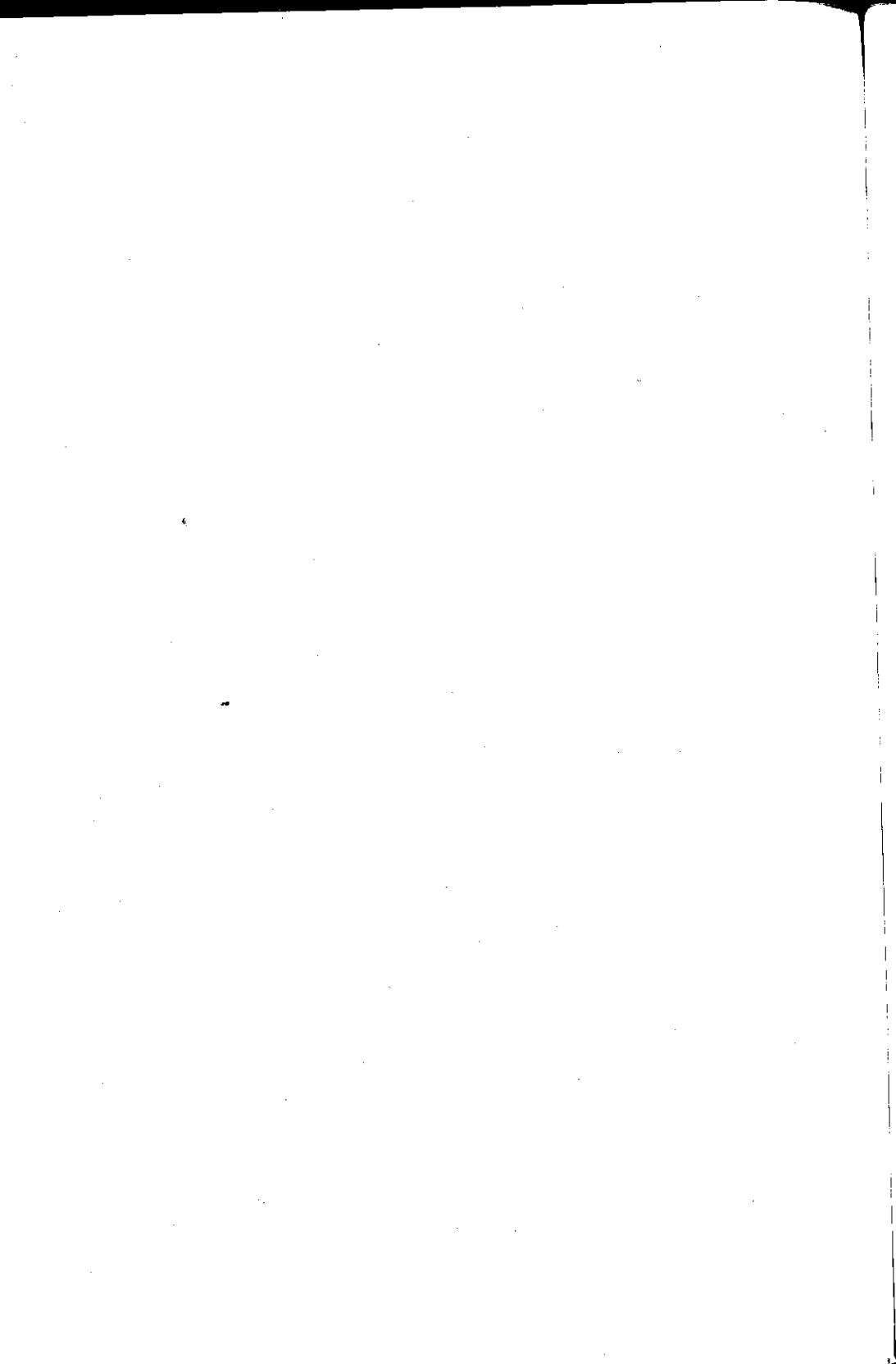
in cui $I_0, I_1, I_2, \ldots$ sono integrali di f' e di potenze crescenti di $\epsilon - \epsilon_F$. In particolare si ha

$$I_0 = \int_0^\infty f' d\epsilon = -1$$

[A.24]
$$I_1 = \int_0^\infty (\epsilon - \epsilon_F) f' d\epsilon = 0$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty f' d\epsilon = -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2$$

per il calcolo di I_1 si è sfruttato il fatto che f' è una funzione dispari di $\epsilon - \epsilon_F$; per il calcolo di I_2 si è assunto che $\epsilon_F \gg k_B T$, condizione nella quale si può estendere il limite inferiore di integrazione a $-\infty$ ed ottenere un integrale tabulato. Sostituendo le [A.25] nella [A.21] si ottiene infine lo sviluppo di Sommerfeld

[A.25]
$$I = -g(\epsilon_F) - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g''(\epsilon_F) + \ldots$$

B
Elettromagnetismo

B.1
Risposta di un cristallo ad un'onda elettromagnetica

Un cristallo investito da un'onda elettromagnetica obbedisce alle equazioni di Maxwell con cariche e correnti libere nulle (senza generatori). Per un materiale non magnetico ($\mu_r = 1$, $\mathbf{B} = \mu_\circ \mathbf{H}$) gli unici effetti del cristallo sono la comparsa di una polarizzazione $\mathbf{P}$ – che per intensità di radiazione modeste si suppone lineare nel campo elettrico: $\mathbf{P} = \varepsilon_\circ \chi \mathbf{E}$ (si ricordi che ci si riferisce sempre alle medie dei campi microscopici su volumi piccoli rispetto alle lunghezze d'onda, ma maggiori della scala atomica, per cui i campi non seguono l'andamento dei potenziale cristallino) – e la presenza di una densità di corrente $\mathbf{j} = \sigma_\circ \mathbf{E} + \partial \mathbf{P}/\partial t$. Conviene esplicitare nelle equazioni lo spostamento dielettrico $\mathbf{D} = \varepsilon_\circ \mathbf{E} + \mathbf{P}$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_\circ \Big(\sigma_\circ \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \Big) \end{aligned} \qquad \text{[B.1]}$$

La propagazione nel mezzo omogeneo ed infinito si ricava ponendo $\mathbf{D} = \varepsilon_\circ \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E}$. Se $\sigma_\circ$ è trascurabile queste equazioni ammettono le solite soluzioni in onda piana, $\mathbf{X}(\mathbf{r},\mathrm{t}) = \mathbf{X}_\circ \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$, dove $\mathbf{X}$ sta per $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ e $\mathbf{B}$; i campi che si misurano sperimentalmente sono la parte reale di questi campi complessi, che soddisfano l'equazione delle onde derivata dalle [B.1] a patto che la frequenza e i vettor d'onda rispettino l'equazione di dispersione

$$\omega = \pm \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r}} k = \pm \frac{c}{n} k \qquad \text{[B.2]}$$

In generale un cristallo non è isotropo, quindi la polarizzazione non è collineare al campo elettrico (χ e ε sono tensori) e ne nascono gli

effetti di birifrangenza caratteristici dei cristalli uniassici e biassici. Noi ci limitiamo a considerare cristalli cubici, che si comportano come mezzi ottici isotropi: χ ed ε sono scalari. Consideriamo viceversa che la risposta dielettrica del cristallo può variare con la frequenza, ovvero che $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$.

Notiamo che le equazioni di Maxwell trattate fin qui valgono tali quali anche nel caso di conduttori, per i quali *non* occorre introdurre esplicitamente un secondo contributo, dovuto alle correnti *libere* $\mathbf{j} = [\sigma(\omega) - \sigma_\circ]\mathbf{E}$, mosse dai generatori, al secondo membro dell'ultima equazione [B.1]. Infatti il moto delle cariche libere, in grado di fluire attraverso l'intero cristallo, e quello delle cariche *legate*, distorte dalla presenza del campo elettrico, distinti quando $\mathbf{E}$ è costante, divengono entrambi di tipo oscillatorio in presenza di campi alternati. La densità di corrente di spostamento, $\mathbf{j}_{sp} = \partial\mathbf{P}/\partial t = -i\omega\varepsilon_\circ\chi\mathbf{E}$ può quindi rendere già conto del contributo delle cariche libere tramite la conducibilità

$$\sigma(\omega) = -i\omega\varepsilon_\circ\chi(\omega) \tag{B.3}$$

L'insorgere di sfasamenti tra il campo $\mathbf{E}$ e la risposta del materiale, sia essa di trasporto, dielettrica o ottica, fa sì che tutte le "costanti", χ, ε, n, oltre che dipendere da ω (ed essere quindi funzioni, *funzioni di risposta*), siano quantità complesse. D'ora in avanti ci riferiremo alla loro parte reale con un simbolo primato ed alla parte immaginaria con il simbolo doppio primato, come ad esempio in $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

Le funzioni di risposta si ottengono con diverse misure. La parte reale della suscettibilità (o della polarizzabilità atomica, alla quale spesso ci si rifà per il calcolo di χ) e della risposta dielettrica si ottengono ad esempio attraverso misure di capacità; le loro parti immaginarie sono connesse alla dissipazione che ha luogo durante la medesima misura e la conducibilità complessa non è che la descrizione complementare (con scambio dei ruoli tra parte reale ed immaginaria) del medesimo fenomeno.

Per quanto riguarda l'indice di rifrazione, scende dalla equazione [B.2] che, mentre la sua parte reale definisce la velocità di fase dell'onda, la sua parte immaginaria misura l'assorbimento dell'onda – il cui campo elettrico nel mezzo vale $E_\perp \propto \mathrm{e}^{-z/\delta}$ – attraverso la profondità di penetrazione $\delta = c/n''\omega$. Questo assorbimento si ha in materiali apprezzabilmente conduttori, nei quali $\sigma(\omega) \neq 0$ impedisce di ottenere dalle [B.1] l'usuale equazione delle onde, con le sue soluzioni non smorzate.

Il fatto che i campi sono legati tra loro dalle equazioni di Maxwell e

tramite le funzioni di risposta implica che tutte le funzioni di risposta (anche quelle *ottiche*) sono esse stesse legate tra di loro. Ricordiamo qui le definizioni, affini alla [B.3]

[B.4] $$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_o \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_o(1 + \chi(\omega))$$

[B.5] $$\varepsilon_r(\omega) = 1 + i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_o \omega}$$

[B.6] $$n^2(\omega) = \varepsilon_r(\omega) = \frac{1 + \chi(\omega)}{\varepsilon_o}$$

e, omettendo per brevità la dipendenza da ω, le relazioni che ne derivano tra le parti immaginarie e le parti reali

[B.7] $$\varepsilon' = \varepsilon_o(1 + \chi') = n'^2 - n''^2$$

[B.8] $$\varepsilon'' = \varepsilon_o \chi'' = 2n'n''$$

[B.9] $$\sigma' = \varepsilon_o \omega \chi''$$

[B.10] $$\sigma'' = -\varepsilon_o \omega \chi'$$

Un'altra quantità accessibile sperimentalmente e che risulta legata alle funzioni [B.7]-[B.10] è il coefficiente di riflessione R per incidenza normale dall'aria ($n = 1$) sul cristallo. Un calcolo elementare dà

[B.11] $$R = \frac{(n' - 1)^2 + n''^2}{(n' + 1)^2 + n''^2}$$

Esiste un ulteriore legame tra queste funzioni di risposta; le ipotesi che i) la risposta (polarizzazione, corrente, magnetizzazione ecc.) sia *lineare* nel campo applicato, e che ii) sussista il vincolo di causalità (il fatto che la risposta derivi dal comportamento del mezzo ad un tempo *successivo* all'eccitazione) impongono che le funzioni di risposta siano analitiche, ovvero la validità del teorema di Cauchy, che lega la parte immaginaria di ciascuna funzione analitica all'integrale della corrispondente parte reale. Ad esempio:

[B.12]
$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= -\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{\infty}^{\infty} \frac{\chi'(u)}{u - \omega} du \\ \chi'(\omega) &= \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{\infty}^{\infty} \frac{\chi''(u)}{u - \omega} du \end{aligned}$$

dove $\mathcal{P}$ indica la parte principale dell'integrale. Le espressioni [B.12] sono note col nome di Teorema di Fluttuazione e Dissipazione, in quanto inizialmente derivate da Nyquist per il rumore elettrico originato

dal passaggio di corrente attraverso una impedenza; sono anche note, in ambito più generale, come relazioni di Kramers e Krönig, o relazioni di dispersione. Esse, unite alle [B.7]-[B.11] implicano che una misura completa di una qualunque funzione, ad esempio di σ', ossia della dissipazione, è sufficiente per conoscere qualsiasi altra risposta del materiale, dall'indice di rifrazione, all'assorbimento, alla costante dielettrica ecc.

C
Meccanica quantistica[1]

C.1
Postulati

Lo stato dinamico di un sistema quantistico è rappresentato da una funzione di stato Ψ. La Ψ contiene tutto ciò che è possibile conoscere sullo stato dinamico del sistema in esame; la meccanica quantistica prescrive come ricavarla e come estrarre da essa tale conoscenza.

Ad ogni grandezza fisica relativa al sistema (ad ogni variabile dinamica) è associato un operatore lineare hermitiano, operante sulle funzioni di stato; le variabili dinamiche fondamentali sono la coordinata lagrangiana q_α, a cui è associato l'operatore *moltiplicazione per* q_α, e il momento coniugato p_α, a cui è associato l'operatore $-i\hbar\,(\partial/\partial q_\alpha)$. In base alla loro stessa definizione, gli operatori relativi a coordinata e momento coniugato, ad esempio la coordinata x_j della j-esima particella ed il relativo momento p_{xj}, obbediscono alle regole di commutazione

$$[x_j, p_{xj}] = i\hbar \tag{C.1}$$

regole analoghe si possono scrivere per le coordinate y e z.

Se la grandezza fisica classica è una variabile dinamica data dalla funzione $A(q_1, ..., q_n; p_1, ..., p_n)$, ad essa corrisponde l'operatore lineare

$$\mathcal{A} = A\Big(q_1, ..., q_n; \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_1}, ..., \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_n}\Big) \tag{C.2}$$

Il valore medio (o *di aspettazione*) della variabile dinamica A, quando il sistema è nello stato definito da Ψ, è dato da

$$\langle A\rangle = \frac{\langle\Psi|\,\mathcal{A}\,|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\,\Psi\rangle} \tag{C.3}$$

[1]Queste appendici non hanno la pretesa di essere esplicative. Per una trattazione più esauriente rimandiamo al testo di C. Destri ed E. Onofri, di prossima pubblicazione in questa stessa collana.

dove $\langle | \rangle$ è il prodotto scalare, nella notazione di Dirac, mentre $\langle \, | \mathcal{A} | \, \rangle$ va inteso come prodotto scalare tra lo stato $\langle \, |$ e lo stato $\mathcal{A} | \, \rangle$. Nella meccanica ondulatoria, in cui lo stato è rappresentato da una funzione delle coordinate spaziali ($\Psi(q_1, ..., q_n)$) detta funzione d'onda, il valor medio della variabile dinamica A assume la forma

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \mathcal{A} \Psi}{\int |\Psi|^2} \tag{C.4}$$

Un operatore fondamentale è $\mathcal{H}$, ottenuta dall'hamiltoniana classica per mezzo della regola di trascrizione [C.2]. La meccanica quantistica, nell'approssimazione non relativistica, postula che l'evoluzione temporale dello stato Ψ sia governata da $\mathcal{H}$ attraverso l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi \tag{C.5}$$

Se Ψ è autostato di $\mathcal{H}$, corrispondente all'autovalore E, la [C.5] può essere direttamente integrata rispetto al tempo t, e ne risulta $\Psi(t) = \exp(-iEt/\hbar)\, \Psi(0)$; gli autostati sono identificati dall'equazione agli autovalori di $\mathcal{H}$, detta quindi anche equazione di Schrödinger agli stati stazionari,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \tag{C.6}$$

dove Ψ è indipendente dal tempo.

L'hamiltoniana di n particelle di coordinate spaziali $\mathbf{r}_i$ e massa m si scrive

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{n} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n) \tag{C.7}$$

dove V è l'energia potenziale, mentre il termine con la sommatoria corrisponde all'operatore energia cinetica.

I valori di E per cui la [C.6] ammette soluzioni sono gli autovalori dell'energia, reali poichè $\mathcal{H}$ è hermitiano; essi sono in genere infiniti e possono essere distribuiti in modo discreto (*spettro discreto*) o continuo (*spettro continuo*).

A ogni autovalore E_i può corrispondere una sola autofunzione Ψ_i, oppure più autofunzioni $\Psi_{i\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, ..., g$); in questo secondo caso l'autovalore si dice degenere e g è il grado di degenerazione.

Il significato fisico della funzione d'onda Ψ è il seguente: $|\Psi(q_1, ..., q_n; t)|^2$ dà la densità di probabilità che il sistema, all'istante t, si trovi

nella configurazione spaziale $(q_1, ..., q_n)$. La Ψ è una soluzione fisicamente accettabile se è univoca, continua con la sua derivata prima, e normalizzata $(\langle\Psi|\ \Psi\rangle = 1)$.

C.2
Momento angolare

Il momento angolare di una particella è dato da

[C.8] $$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

dove $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$ sono rispettivamente gli operatori vettoriali posizione e momento lineare, ossia $\boldsymbol{\mathcal{L}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla$. Sfruttando le [C.1] si mostra che le sue tre componenti soddisfano le regole di commutazione

[C.9] $$[\mathcal{L}_x, \mathcal{L}_y] = i\hbar\mathcal{L}_z$$

assieme alle altre due, che si ottengono con permutazioni cicliche delle componenti. Dalle [C.9] discende che il modulo quadrato del momento angolare,

[C.10] $$\mathcal{L}^2 \equiv \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2$$

commuta con ciascuna componente del momento angolare:

[C.11] $$[\mathcal{L}_i, \mathcal{L}^2] = 0$$

Dalla forma dell'operatore gradiente nelle coordinate polari, r, θ e ϕ risulta che $\mathcal{L}_z = i\hbar\,(\partial/\partial\phi)$.

Per estensione si definisce momento angolare qualunque operatore vettoriale $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ che soddisfi regole di commutazione analoghe alle [C.9]

[C.12] $$[\mathcal{J}_x, \mathcal{J}_y] = i\hbar\mathcal{J}_z \quad \text{e permutazioni cicliche}$$

come, ad esempio, il momento angolare totale di N particelle, $\boldsymbol{\mathcal{L}} \equiv \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$.

Per ottenere autovettori ed autovalori del momento angolare $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ conviene introdurre gli operatori coniugati

[C.13] $$\mathcal{J}_+ \equiv \mathcal{J}_x + i\mathcal{J}_y, \quad \mathcal{J}_- \equiv \mathcal{J}_x - i\mathcal{J}_y$$

che, grazie alle [C.12], godono delle seguenti proprietà di commutazione:

$$[C.14] \qquad [\mathcal{J}_z, \mathcal{J}_+] = \hbar \mathcal{J}_+$$

$$[C.15] \qquad [\mathcal{J}_z, \mathcal{J}_-] = -\hbar \mathcal{J}_-$$

$$[C.16] \qquad [\mathcal{J}_+, \mathcal{J}_-] = 2\hbar \mathcal{J}_z$$

Siccome $\mathcal{J}^2$ commuta con le tre componenti di $\mathcal{J}$, esso commuta anche con $\mathcal{J}_+$ e $\mathcal{J}_-$; se chiamiamo $|JM_J\rangle$ gli autostati comuni di $\mathcal{J}^2$ e $\mathcal{J}_z$ (cfr. *Appendice C.5*), e inoltre $\hbar^2 J(J+1)$ ed $\hbar M_J$ i rispettivi autovalori, si ha

$$[C.17] \qquad \begin{aligned} \mathcal{J}^2 |JM_J\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |JM_J\rangle \\ \mathcal{J}_z |JM_J\rangle &= \hbar M_J |JM_J\rangle \end{aligned}$$

Si può dimostrare che gli operatori $\mathcal{J}_+$ e $\mathcal{J}_-$ hanno il seguente effetto sugli autostati

$$[C.18] \qquad \mathcal{J}_\pm |JM_J\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)}\, |J\, M_J \pm 1\rangle$$

e che $\mathcal{J}_- |JM_J\rangle = 0$ per $M_J = -J$ e $\mathcal{J}_+ |JM_J\rangle = 0$ per $M_J = J$. Ne segue che J ed M_J possono essere solo interi o semiinteri, ed inoltre che $M_J = -J, -J+1, ..., J-1, J$.

Mostriamo ora che, mentre per una sola particella il potenziale coulombiano centrale commuta con $\mathcal{L}_z$, il potenziale d'interazione coulombiana tra n particelle $V' = \sum_{i>j} e^2/r_{ij}$ non commuta con le componenti del momento angolare orbitale di una qualunque di esse (ad esempio con $\mathcal{L}_{zi}$). Infatti, scrivendo esplicitamente la componente z dell'operatore [C.8], si ottiene

$$[C.19] \qquad \left[\mathcal{L}_{zi}, \frac{1}{r_{ij}}\right] = i\hbar\left(x_i \frac{\partial(r_{ij})^{-1}}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial(r_{ij})^{-1}}{\partial x_i}\right)$$

Ricordando che

$$[C.20] \qquad \frac{\partial(r_{ij})^{-1}}{\partial x_i} = -\frac{x_i - x_j}{r_{ij}^3}$$

si ottiene quindi

$$[C.21] \qquad [\mathcal{L}_{zi}, V'] = i\hbar \sum_{i>j} \frac{x_i y_j - x_j y_i}{r_{ij}^3}$$

che non è identicamente nullo. Inoltre la componente del momento angolare totale, $\mathcal{L}_z = \sum_i \mathcal{L}_{zi}$, torna a commutare con il potenziale coulombiano V', dato che la somma su $i = 1, ..., n$ del membro destro della [C.21] risulta identicamente nulla. In altre parole, se la hamiltoniana atomica non contiene i termini di interazione spin-orbita [2.23], lo stato del sistema è caratterizzato dagli indici M_L e L, ma non dagli indici m_{li} e l_i.

C.3
Momento angolare di spin

Un esempio di operatore di momento angolare è il momento angolare intrinseco, o di *spin* di una particella. Consideriamo ad esempio una particella di spin $\hbar/2$. L'operatore $\mathcal{S}^2$ ha l'unico autovalore $\hbar^2 s(s+1) = \hbar^2/2(1/2+1) = 3\hbar^2/4$ e l'autovalore di ciascuna componente, ad esempio $\mathcal{S}_z$, vale $\pm\hbar/2$. Ribattezziamo i due autostati $|s\ m_s\rangle$, che supponiamo non degeneri, come

[C.22] $$\left|\frac{1}{2}\ +\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\alpha\rangle\,, \quad \left|\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\beta\rangle$$

Allora

[C.23] $$\mathcal{S}^2\,|\xi\rangle = \frac{3}{4}\,\hbar^2\,|\xi\rangle\,, \qquad \xi = \alpha, \beta$$

[C.24] $$\mathcal{S}_z\,|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\,\hbar\,|\alpha\rangle \qquad \mathcal{S}_z\,|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\,\hbar\,|\beta\rangle$$

È immediato verificare che se si definiscono le *matrici di Pauli*

[C.25] $$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

allora le matrici $\boldsymbol{\mathcal{S}} \equiv (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$, (ossia le tre matrici $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$ componenti ed inoltre $\mathcal{S}^2 = \boldsymbol{\mathcal{S}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{S}}$) soddisfano sia le [C.9], definizioni di momento angolare, sia le [C.23], [C.24]. Per verificare queste ultime si noti che $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2$ sono tutte uguali a $\mathbf{1}$, la matrice identità. È evidente dalla forma di σ_z che in questa rappresentazione matriciale gli autostati sono matrici colonna:

[C.26] $$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

C.4
Stati di singoletto e tripletto

Consideriamo come esempio il sistema di due particelle di spin 1/2. Il loro spin totale è $\boldsymbol{\mathcal{S}} = \boldsymbol{\mathcal{S}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{S}}_2$ (nel senso che ciascuna delle tre componenti dello spin totale è la somma delle corrispondenti componenti degli spin di singola particella).

Lo spazio degli stati di spin è quello generato dai quattro stati $|m_{s1}\, m_{s2}\rangle$, con $m_{si} = \alpha, \beta$. Vogliamo trovare tra le loro combinazioni lineari gli autostati di $\mathcal{S}^2$ ed $\mathcal{S}_z$, sapendo che dall'addizione di due spin 1/2 si ottengono stati con l'indice dell'autovalore di $\mathcal{S}^2$, S, uguale a 1 e 0, ovvero che si ottengono stati di tripletto, $|SM_s\rangle = |1\,1\rangle\,, |1\,0\rangle\,, |1\,-1\rangle$, e di singoletto, $|S\; M_s\rangle = |0\,0\rangle$.

Si ricava immediatamente che $|\alpha\,\alpha\rangle$ e a $|\beta\,\beta\rangle$ sono autostati di $\mathcal{S}_z = \mathcal{S}_{z1} + \mathcal{S}_{z2}$, rispettivamente con autovalori 1 e -1, il che li identifica con i corrispondenti stati del tripletto.

Viceversa $|\alpha\,\beta\rangle$ e $|\beta\,\alpha\rangle$ non sono autostati. Per identificare quale loro combinazione corrisponde a $|1\,0\rangle$ si sfrutta l'operatore di abbassamento $\mathcal{S}_- = \mathcal{S}_{1-} + \mathcal{S}_{2-}$, tramite la [C.18],

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_-\,|11\rangle &= \sqrt{2}\,|1\,0\rangle = \\ (\mathcal{S}_{1-} + \mathcal{S}_{2-})\,|\alpha\,\alpha\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}\,(|\beta\,\alpha\rangle + |\alpha\,\beta\rangle) \end{aligned} \tag{C.27}$$

Ciò identifica $|1\,0\rangle = (|\alpha\,\beta\rangle + |\beta\,\alpha\rangle)/\sqrt{2}$, e quindi, per ortonormalizzazione, il residuo stato $|0\,0\rangle = (|\alpha\,\beta\rangle - |\beta\,\alpha\rangle)/\sqrt{2}$.

C.5
Operatori commutanti

Se $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$ sono due operatori hermitiani che commutano tra loro ($[\mathcal{A}, \mathcal{B}] = 0$) si può sempre scegliere una base di autofunzioni Ψ_j di $\mathcal{A}$ ($\mathcal{A}\Psi_j = a_j \Psi_j$) in cui $\mathcal{B}$ risulti diagonale. Utilizzando la notazione di Dirac

$$\langle \Psi_i |\, \mathcal{B}\, | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{C.28}$$

Infatti, se le Ψ_j non sono degeneri

$$\langle \Psi_i |\, [\mathcal{A}, \mathcal{B}]\, | \Psi_j \rangle = 0 = (a_i - a_j)\, \langle \Psi_i |\, \mathcal{B}\, | \Psi_j \rangle \tag{C.29}$$

che, per $i \neq j$, è soddisfatta solo se l'elemento di matrice all'ultimo membro è nullo. Se viceversa l'autovalore a_k è degenere ($\mathcal{A}\Psi_k^\alpha = a_k \Psi_k^\alpha$) la [C.29] garantisce che

$$\langle \Psi_i^\alpha | \mathcal{B} \left| \Psi_k^\beta \right\rangle = 0 \quad \text{per } k \neq i \tag{C.30}$$

inoltre *qualunque* combinazione lineare delle Ψ_k^α è autofunzione di $\mathcal{A}$ con il medesimo autovalore a_k, per cui la diagonalizzazione di $\mathcal{B}$ nel sottospazio delle Ψ_k^α si riduce ad un problema lineare finito, ed esse possono essere sempre scelte in modo tale che

$$\langle \Psi_k^\alpha | \mathcal{B} \left| \Psi_k^\beta \right\rangle = \delta_{\alpha\beta}\, b_\alpha \tag{C.31}$$

In definitiva le Ψ_j formano una base di autofunzioni simultanee di $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$; un analogo teorema vale anche per più di due operatori.

Un esempio di operatori commutanti sono l'hamiltoniana di una particella in campo centrale ed il momento angolare (sia $\mathcal{L}^2$, sia $\mathcal{L}_z$), che quindi condividono una base di autovettori, per cui

$$\langle \alpha;\, l\, m_s | \, \mathcal{H} \, | \alpha;\, l'\, m_s' \rangle = \delta_{ll'} \delta_{m_s m_s'} \, E_{\alpha l} \tag{C.32}$$

C.6
Oscillatore armonico

L'hamiltoniana dell'oscillatore armonico è

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2 q^2) \tag{C.33}$$

dove ω è la frequenza propria dell'oscillatore (nel caso della massa m soggetta ad una forza elastica di costante k, $\omega = \sqrt{k/m}$). Definendo l'operatore

$$a = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(p - im\omega q) \tag{C.34}$$

operatore di distruzione, ed il suo aggiunto $a^\dagger$, operatore di creazione, per i quali vale la regola commutativa $[a, a^\dagger] = 1$, si può riscrivere l'hamiltoniana come

$$\mathcal{H} = \hbar\omega\, (a^\dagger a + a\, a^\dagger) = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \tag{C.35}$$

Gli autostati della [C.35] si ottengono a partire dallo stato di vuoto, $|0\rangle$ ($a\,|0\rangle = 0$), come

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n\,|0\rangle \tag{C.36}$$

ed hanno autovalori $\hbar\omega(n+1/2)$, con $n = 0, 1, 2, \ldots$. Nella rappresentazione di Schrödinger le autofunzioni sono

$$u_n(Q) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^n n!}}\mathrm{e}^{-Q^2/2}H_n(Q) \tag{C.37}$$

dove $Q = \sqrt{m\omega/\hbar}\,q$ e gli $H_n(Q)$ sono i polinomi di Hermite.

C.7
Atomo idrogenoide

Per un elettrone di massa m e carica $-e$ nel potenziale $-Ze^2/r$ le funzioni d'onda complete sono del tipo

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{C.38}$$

dove Y_l^m sono le armoniche sferiche, il numero quantico n vale 1, 2, ..., il numero quantico l vale 0, 1, ..., $n-1$, il numero quantico m vale $-l$, $-l+1$, ..., l; la parte radiale è data, nei termini di $x = 2r/na_\circ$ ($a_\circ = \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr), da

$$R_{nl}(x) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}\,x^l\mathrm{e}^{-x/2}L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \tag{C.39}$$

in cui L sono i polinomi associati di Laguerre.

I corrispondenti autovalori sono

$$E_n = -\frac{e^2}{2n^2a_\circ} \tag{C.40}$$

degeneri $2n^2$ volte (tenendo conto dello spin elettronico). Elenchiamo qui di seguito le prime due funzioni radiali ed i relativi autovalori

$$\begin{array}{lll} n=1 & R_{1s}(r) = \frac{2}{a_\circ^{3/2}}\mathrm{e}^{-r/a_\circ} & E_1 = -\frac{e^2}{2a_\circ} \\ n=2 & R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}\,a_\circ^{3/2}}(1-\frac{r}{2a_\circ})\mathrm{e}^{-r/2a_\circ} & E_2 = -\frac{e^2}{8a_\circ} \end{array} \tag{C.41}$$

C.8
Perturbazioni indipendenti dal tempo

C.8.1. Perturbazioni di stati non degeneri

Consideriamo un sistema soggetto all'hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\circ + \mathcal{H}_1 \tag{C.42}$$

e supponiamo che $\mathcal{H}_1$ sia una *piccola* perturbazione rispetto ad $\mathcal{H}_\circ$ (in un senso precisato più oltre). Supponiamo inoltre di conoscere autovalori ed autostati di $\mathcal{H}_\circ$, $\mathcal{H}_\circ |n\rangle = E_n^\circ |n\rangle$, $n = 1, 2, \cdots$; $\mathcal{H}_\circ$ è detta *hamiltoniana imperturbata* e $\mathcal{H}_1$ *perturbazione*. Se gli autostati $|n\rangle$ non sono degeneri, i corrispondenti autostati della [C.42] valgono, al primo ordine in $\mathcal{H}_1$,

$$|n\rangle_1 = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m| V |n\rangle}{E_n^\circ - E_m^\circ} |m\rangle \tag{C.43}$$

gli autovalori dell'energia sono approssimati da

$$E_n = E_n^\circ + \langle n| \mathcal{H}_1 |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m| \mathcal{H}_1 |n\rangle|^2}{E_n^\circ - E_m^\circ} + \ldots \tag{C.44}$$

dove il termine diagonale è l'energia di perturbazione al primo ordine, la somma è l'energia di perturbazione al secondo ordine. L'approssimazione perturbativa è tanto migliore quanto più è piccola la differenza tra E_n° e l'autovalore esatto di $\mathcal{H}$ (questo è il significato della condizione che $\mathcal{H}'$ sia una *piccola* perturbazione di $\mathcal{H}$).

C.8.2. Perturbazioni dei livelli degeneri

Se il sistema è soggetto all'hamiltoniana [C.42], ma il livello j-esimo di $\mathcal{H}_\circ$ è degenere ($\mathcal{H}_\circ |j;\alpha\rangle = E_j^\circ |j;\alpha\rangle$, $\alpha = 1, \cdots, k$), la correzione al primo ordine in $\mathcal{H}_1$ al livello $E_{j,\alpha} = E_j^\circ + E_\alpha$ è data dalle k radici dell'equazione secolare

$$|\langle j;\alpha'| \mathcal{H}_1 |j;\alpha\rangle - E_\alpha \delta_{\alpha'\alpha}| = 0 \tag{C.45}$$

Gli autostati, approssimati al medesimo ordine, sono quelle combinazioni lineari dei $|j;\alpha\rangle$ che diagonalizzano la matrice $\langle j;\alpha'| \mathcal{H}_1 |j;\alpha\rangle$.

Se le radici della [C.45] sono tutte distinte si dice che la perturbazione *risolve* la degenerazione del livello E_j°; se alcune delle radici coincidono, il corrispondente livello perturbato è ancora parzialmente degenere (cfr. struttura dei multipletti dell'atomo). La risoluzione parziale o totale della degenerazione è associata al fatto che la simmetria della hamiltoniana completa è inferiore a quella dell'hamiltoniana imperturbata (rottura della simmetria).

C.9
Metodi variazionali

Se un sistema è descritto dall'hamiltoniana $\mathcal{H}$ il valor medio dell'energia nello stato generico $|\Phi\rangle$ (non necessariamente un autostato di $\mathcal{H}$) è

$$E[\Phi] = \frac{\langle\Phi|\,\mathcal{H}\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} \tag{C.46}$$

Si dimostra che qualunque stato per cui questa energia media, considerata come funzionale nello spazio degli stati, è stazionaria, è autostato dello spettro discreto di $\mathcal{H}$ e viceversa; naturalmente il valore stazionario del funzionale $E[\Phi]$ è l'autovalore relativo. L'equazione fondamentale del calcolo variazionale risulta

$$\delta E = \frac{\delta\,\langle\Phi|\,\mathcal{H}\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} - \frac{\langle\Phi|\,\mathcal{H}\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle^2}\delta\langle\Phi|\,\Phi\rangle = 0 \tag{C.47}$$

il che si può riscrivere, sfruttando la [C.46], come

$$\delta E = \frac{\langle\delta\Phi|\,\mathcal{H} - E\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} + \frac{\langle\Phi|\,\mathcal{H} - E\,|\delta\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = 0 \tag{C.48}$$

La condizione [C.48] è evidentemente soddisfatta dagli autostati di $\mathcal{H}$; a sua volta essa vale per qualsiasi variazione $\delta\Phi$ solo se $(\mathcal{H} - E)\Phi = 0$. Inoltre l'energia dello stato fondamentale è il minimo assoluto, $E_\circ \leq E[\Phi]$ per qualunque stato Φ del sistema. La ricerca della funzione che meglio approssima l'autofunzione dello stato fondamentale corrisponde alla ricerca della Ψ che rende minima la [C.46]; questo è un problema di calcolo variazionale.

Un'applicazione approssimata del metodo variazionale è quella di Rayleigh-Ritz, che consiste nello scrivere la funzione d'onda di prova per lo stato fondamentale in una forma parametrica opportuna, con

un numero finito N di parametri; la [C.48] si traduce allora in un sistema di N equazioni algebriche.

C.10
Perturbazioni dipendenti dal tempo

Uno degli obiettivi della meccanica quantistica è il calcolo della probabilità di transizione fra due stati stazionari, sotto l'azione di una perturbazione $\mathcal{H}_1(t)$, che dipende dal tempo; sia dunque $\mathcal{H} = \mathcal{H}_\circ + \mathcal{H}_1(t)$ con

$$\text{[C.49]} \quad \mathcal{H}_\circ \Psi_n^\circ(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_n^\circ(\mathbf{r}, t)}{\partial t}; \quad \Psi_n^\circ(\mathbf{r}, t) = \Psi_n^\circ(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{-iE_n^\circ t/\hbar}$$

Il calcolo delle perturbazioni dipendenti dal tempo permette di ottenere le autofunzioni perturbate $\Psi(\mathbf{r}, t)$ come sviluppi in serie delle autofunzioni imperturbate Ψ_n°:

$$\text{[C.50]} \qquad \Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n^\circ(\mathbf{r}, t)$$

dove i coefficienti dello sviluppo dipendono dal tempo secondo le equazioni

$$\text{[C.51]} \qquad \begin{aligned} \frac{dc_m}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) \left\langle \Psi_m^\circ(\mathbf{r}, t) \right| \mathcal{H}_1 \left| \Psi_n^\circ(\mathbf{r}, t) \right\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \mathrm{e}^{i(E_m^\circ - E_n^\circ)t/\hbar} \left\langle \Psi_m^\circ(\mathbf{r}) \right| \mathcal{H}_1(t) \left| \Psi_n^\circ(\mathbf{r}) \right\rangle \end{aligned}$$

Per ogni problema specifico le c_m, ai vari ordini di approssimazione, si ottengono risolvendo il sistema di equazioni differenziali simultanee.

Supponiamo che il sistema si trovi inizialmente nello stato Ψ_m° di energia E_m°, che la perturbazione sia piccola, che agisca nell'intervallo di tempo $(0, t)$, e che la perturbazione vari lentamente nel tempo. Secondo l'interpretazione standard della meccanica quantistica la probabilità che al tempo t il sistema si trovi nello stato Ψ_n°, di energia ϵ_n°, è

$$\text{[C.52]} \qquad P_{nm} = |c_{nm}(t)|^2$$

Dalla [C.51] si ottiene, al primo ordine

$$[C.53] \quad c_{nm}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle \Psi_m^\circ(\mathbf{r})|\,\mathcal{H}_1(t)\,|\Psi_n^\circ(\mathbf{r})\rangle\, e^{i(E_m^\circ - E_n^\circ)t/\hbar} dt$$

Consideriamo specificamente, per la sua importanza, il caso in cui la perturbazione sia dovuta ad un'onda elettromagnetica piana di frequenza ν e che le dimensioni del sistema fisico con cui essa interagisce (per esempio un atomo o una molecola) siano piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione. Applicando il campo si provoca la transizione di un elettrone dallo stato n allo stato m se è soddisfatta la condizione

$$[C.54] \qquad h\nu = E_m^\circ - E_n^\circ \equiv h\nu_{nm} \quad \text{conservazione dell'energia}$$

Sotto ipotesi ragionevoli si ottiene allora, al prim'ordine (approssimazione di dipolo elettrico)

$$[C.55] \qquad P_{nm}(t) = \frac{1}{12\hbar}\,\mathcal{E}^2(\nu_{nm})\,|\mu_{nm}|^2\, t$$

dove il quadrato dell'intensità del campo elettrico, $\mathcal{E}^2(\nu_{nm})$, è proporzionale alla densità d'energia della radiazione e μ_{nm} è l'elemento di matrice del dipolo elettrico:

$$[C.56] \qquad \mu_{nm} = \langle \Psi_m^\circ(\mathbf{r})|\, e\mathbf{r}\, |\Psi_n^\circ(\mathbf{r})\rangle$$

Si vede dalla [C.55] che la probabilità di transizione da uno stato n ad uno stato m è proporzionale al tempo.

Se $E_n^\circ < E_m^\circ$ la transizione ha luogo con assorbimento di un fotone; se invece $E_n^\circ > E_m^\circ$ si ha emissione (si parla in questo caso di emissione indotta, o stimolata).

Quando μ_{nm} è nullo si dice che la transizione tra i due stati è proibita (regole di selezione). Transizioni proibite in approssimazione di dipolo elettrico possono essere permesse, in genere con probabilità molto più piccole, spingendo il calcolo ad approssimazioni superiori.

C.11
Teorema del viriale

Consideriamo una particella di massa m in un potenziale $V(\mathbf{r})$ soggetta all'hamiltoniana indipendente dal tempo $\mathcal{H} = p^2/2m + V = T + V$.

Il teorema afferma che, sotto opportune condizioni, generalmente rispettate,

$$2\langle \mathcal{T}\rangle = \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle \tag{C.57}$$

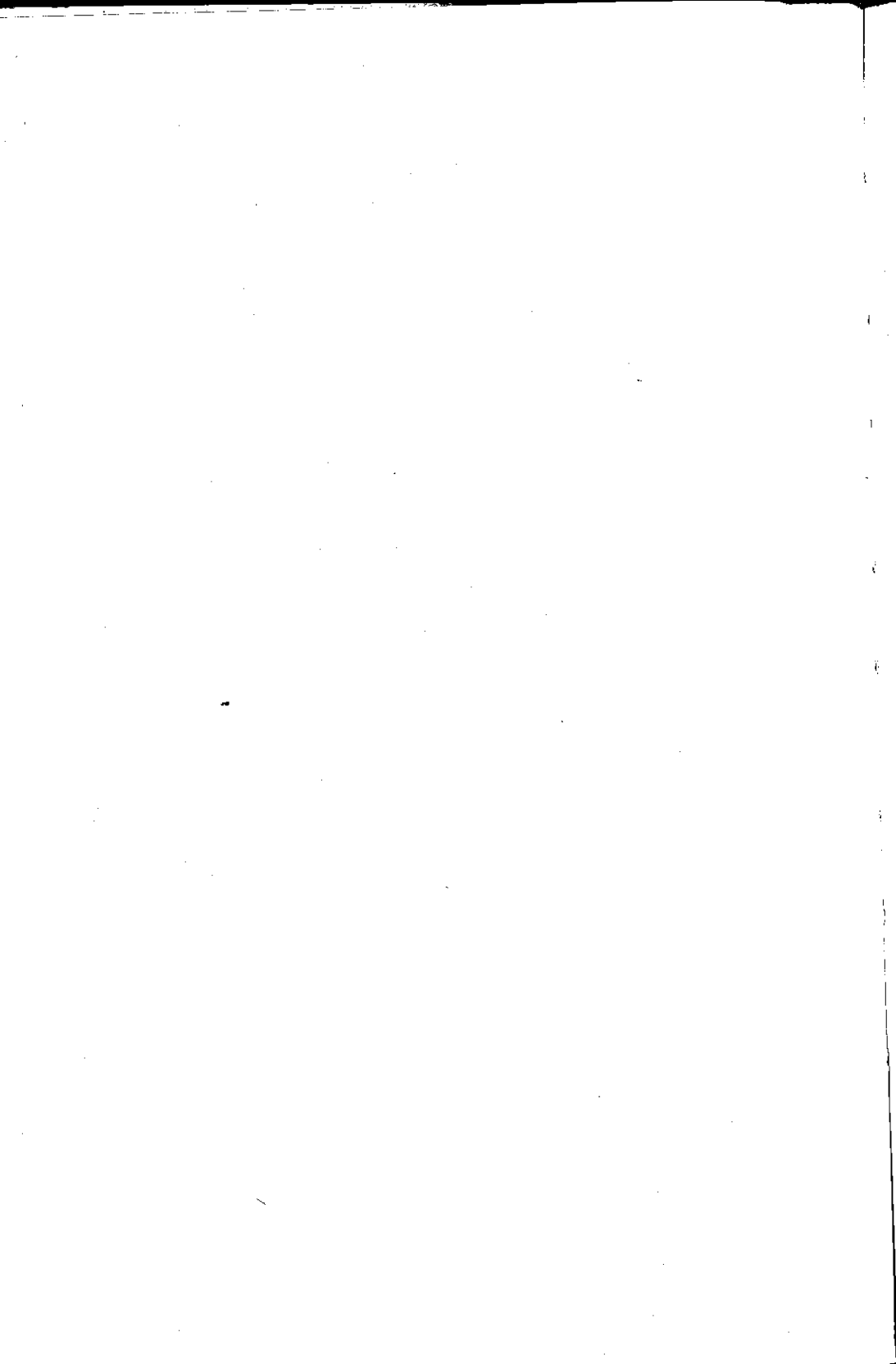
Per un potenziale centrale l'enunciato del teorema si semplifica ulteriormente; se $V \propto r^k$

$$2\langle \mathcal{T}\rangle = \left\langle r\frac{\partial V}{\partial r}\right\rangle = k\langle V\rangle \tag{C.58}$$

In particolare

$$\langle \mathcal{T}\rangle = \langle V\rangle\,, \quad \text{per } k=2 \quad \text{(oscillatore armonico)} \tag{C.59}$$

e

$$2\langle \mathcal{T}\rangle = -\langle V\rangle\,, \quad \text{per } k=-1 \quad \text{(atomo di idrogeno).} \tag{C.60}$$

Bibliografia

ABRAGAM A., BLEANEY B.(1986), *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.*, Dover, New York. Ripubblicazione dell'edizione Clarendon, Oxford, 1970.

ASHCROFT N. W., MERMIN N. D. (1976), *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia.

BORN M., WOLF E. (1964), *Principles of Optics*, Macmillan, New York.

BRANSDEN B. H., JOACHAIN C. J. (1992), *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, Harlow.

BÜRGER M. J. (1963), *Elementary Crystallography*, Wiley, New York.

BURNS G. (1985), *Solid State Physics*, Academic, Orlando.

CINI M. (1992), *Corso di fisica atomica e molecolare*, Nuova Cultura, Roma.

DESTRI C., ONOFRI E. (di prossima pubblicazione), *Istituzioni di fisica teorica*, La Nuova Italia Scientifica, Roma.

EYRING H., WALTER J., KIMBALL G. E. (1953), *Chimica quantistica*, Sansoni, Firenze.

FIESCHI R. (1993), *Stati e trasformazioni della materia*, La Nuova Italia Scientifica, Roma.

HODDESON, BRAUN, TEICHMANN, WEART (eds.) (1992), *Out of the Crystal Maze*, Oxford University Press, Oxford.

HUANG K. (1963), *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.

KITTEL C. (1971), *Introduzione alla Fisica dello stato solido*, Boringhieri, Torino (traduzione della III edizione). La V edizione è molto ampliata: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York 1976.

KUBO R. (1965), *Statistical Mechanics*, North Holland, Amsterdam.

LANDAU L., LIFCHITZ E. (1976), *Meccanica quantistica, teoria non relativistica*, Editori Riuniti, Roma.

LANDAU L., LIFCHITZ E. (1978), *Fisica statistica*, Editori Riuniti, Roma.

REICHL L. E. (1980), *A Modern Course in Statistical Physics*, Arnold, London.

ROBERT G. (1990), *Modern Optics*, Wiley, New York.

RUELLE D. (1992), *Caso e caos*, Bollati Boringhieri, Torino.

SLATER J. C. (1985), *Teoria quantistica della materia*, Zanichelli, Bologna.

TOLMAN R. C. (1938), *Principles of Statistical Mechanics*, Oxford Press, Oxford.

ZIMAN J. M. (1975), *I principi della teoria dei solidi*, Tamburini, Milano.

Indice analitico

La Nuova Italia Scientifica

Altri volumi dal catalogo NIS:

METODI MATEMATICI DELLA FISICA
di Carlo Bernardini, Orlando Ragnisco, Paolo Maria Santini

FISICA GENERALE
di Giorgio Giacomelli, Loretta Gregorini

RELATIVITÀ SPECIALE
di Carlo Bernardini

STATI E TRASFORMAZIONI DELLE MOLECOLE
di Roberto Fieschi

FISICA SPERIMENTALE DEL CAMPO GRAVITAZIONALE
di Guido Pizzella

LE BASI DEL METODO SPERIMENTALE
di Filippo Menzinger

LA FISICA DEI MEDICI
di Cesare Bacci, Claudio Furetta
1ª ristampa

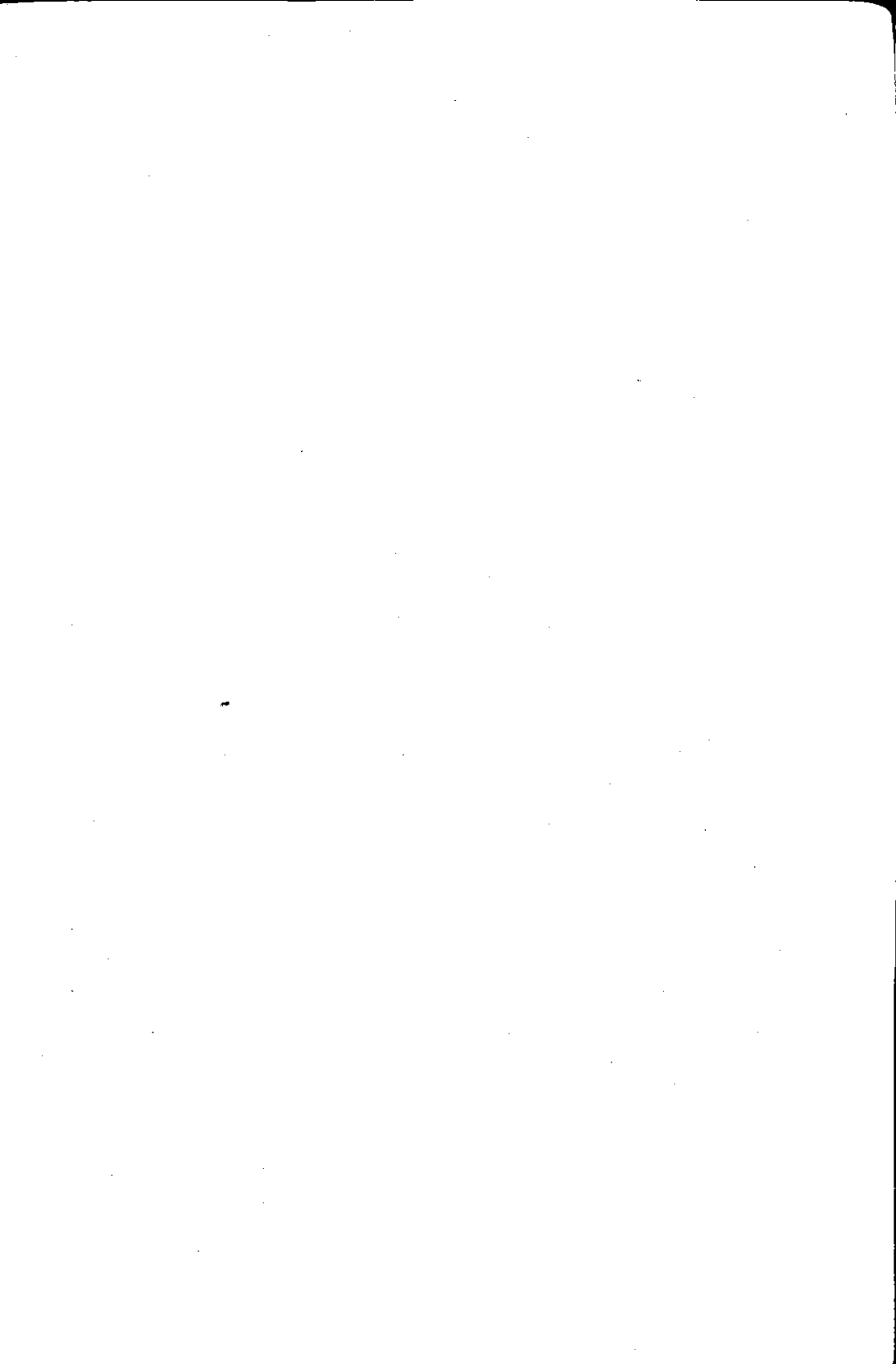
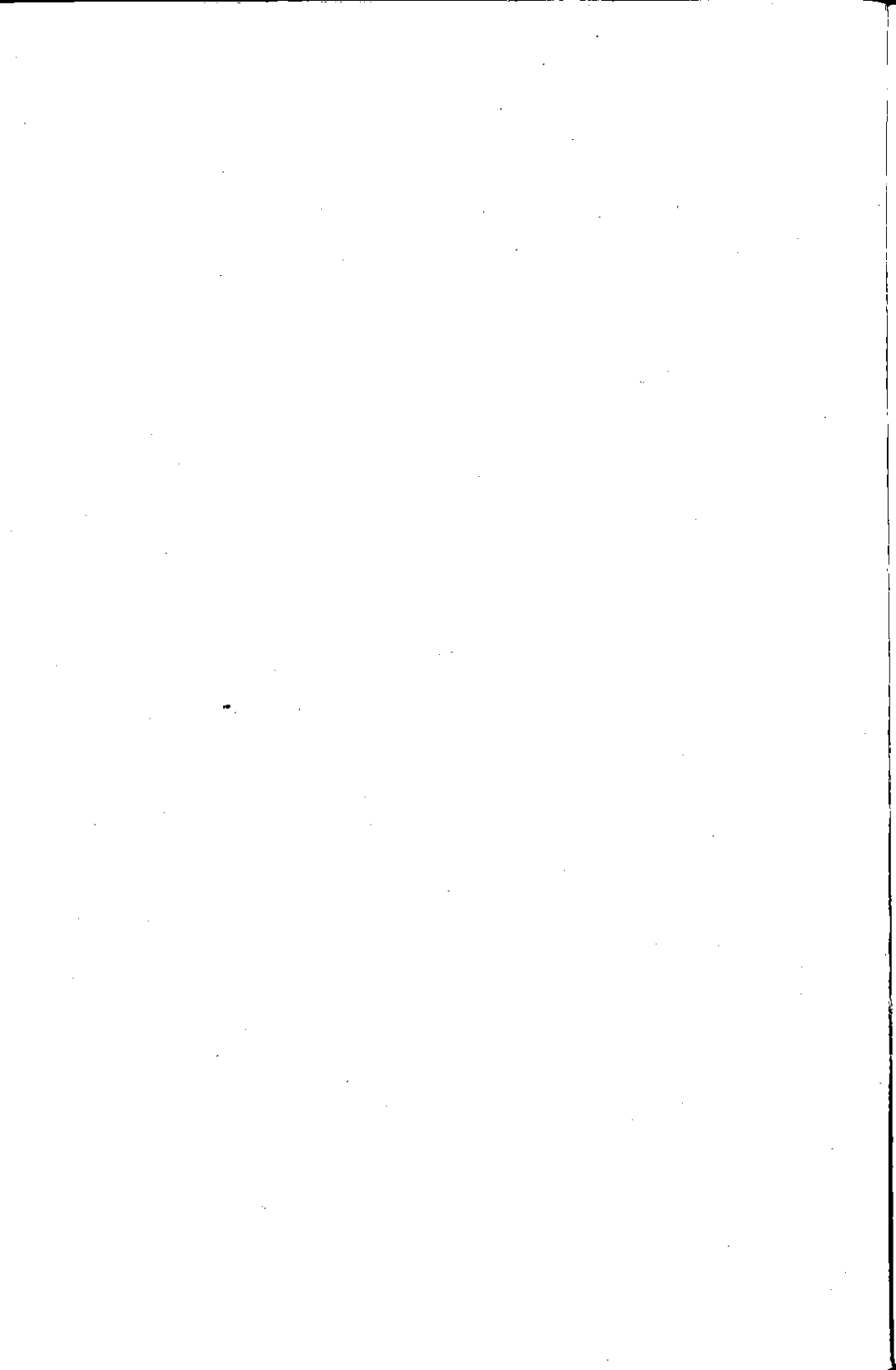
DAL CALORE ALL'ENTROPIA
di Matilde Vicentini Missoni
1ª ristampa

L'INGEGNERIA DELLE MOLECOLE
di Fulvio Di Furia, Umberto Tonellato
1ª ristampa

DETERMINISMO E CAOS
di Angelo Vulpiani
1ª ristampa

SPAZIO E TEMPO NELLA NUOVA SCIENZA
di Enrico Bellone
1ª ristampa

DALLA GENETICA CLASSICA ALLA NUOVA GENETICA
di Mario Polsinelli, Luigi De Carli

I MATERIALI INORGANICI
di Giuliano Moretti, Pietro Porta

Questo libro è pensato, in primo luogo, per gli studenti
del corso di Struttura della Materia, che si colloca,
negli attuali curricula universitari, al terzo anno
del Corso di laurea in Fisica.
Il testo si compone di tre ampi capitoli. Il primo è dedicato
alla meccanica statistica, argomento d'importanza centrale
per la comprensione delle proprietà dei sistemi fisici
e in particolare di quelle relative alla struttura della materia.
Il secondo e il terzo capitolo – rispettivamente dedicati
allo studio degli atomi e delle molecole semplici
e alle proprietà fondamentali dello stato solido –
contengono una introduzione qualitativa e una esposizione
dei modelli quantitativi e statistici appropriati.
Un'oculata scelta metodologica e tematica accompagna il lettore
in un itinerario didattico che affronta le questioni salienti
della disciplina e, quando possibile, ne illustra gli sviluppi recenti.
Si offre così una visione d'insieme della potenza
della fisica contemporanea, che consente di inquadrare
in uno schema coerente la complessa fenomenologia raccolta
sotto il titolo generale di *Struttura della Materia*.

Roberto Fieschi è professore ordinario
di Struttura della Materia all'interno del Corso di laurea
in Fisica dell'Università di Parma.

Roberto De Renzi è professore associato
di Fisica generale presso la Facoltà di Ingegneria
dell'Università di Parma.

ISBN 88-430-0307-[illegible]
684498 J

Grafica: Giovanni Lussu/Andrea Serrao